

UNIVERSITE PARIS 7 – Denis Diderot
UFR de Chimie
Ecole Doctorale Sciences de l'environnement – Ile de France

DOCTORAT de Chimie

**Spécialité : Chimie de la pollution atmosphérique
et Physique de l'environnement**

M. Jean-Michel BERNARD

<p>Simulation expérimentale de la chimie atmosphérique de Titan : Suivi des espèces produites et comparaison à un modèle cinétique.</p>
--

Thèse dirigée par le professeur François RAULIN

soutenue le 22 septembre 2004

Jury : Michel Cabane, professeur
 Athéna Coustenis, chargée de recherche
 Bernard Schmitt, directeur de recherche
 John Zarnecki, professeur
 François Raulin, professeur, directeur de thèse
 Patrice Coll, maître de conférences, co-directeur de thèse

Remerciements

Il était une fois un garçon qui rêvait d'être chercheur. Mais il ne croyait pas en ce rêve, le croyant inaccessible pour lui. Il oublia alors ce rêve d'enfant pour se consacrer à un autre objectif : l'enseignement.

Il était une fois un jeune homme, qui, après plusieurs échecs dans sa vie universitaire, se posait alors la question de son avenir.

Il était une fois un jeune homme qui rencontra un de ses amis qui lui suggéra alors de prendre une décision avec sa croyance, c'est-à-dire, revenir à ses rêves. Ce jeune homme, alors, se souvint de son rêve d'enfant, et décida alors de transformer ce rêve en objectif.

Il était une fois un jeune homme qui rencontra en D.E.A. un enseignant-chercheur qui cherchait un stagiaire pour étudier Titan, un satellite de Saturne. L'aventure commença alors, 4 ans durant, au GPCOS, Groupe de Physico-Chimie Organique Spatiale au sein du LISA.

Durant ces 4 années au labo, la tête dans les étoiles mais en gardant les pieds sur terre, ce jeune homme apprit auprès de ses collègues ce qu'était la vie d'un chercheur-enseignant et la vie de groupe. Il apprit auprès de sa famille combien elle était importante pour lui. Il apprit auprès de ses amis que l'amitié est une chose précieuse et qu'elle permet d'être soutenue dans des moments difficiles comme cela a été le cas en 2003.

Il était une fois un docteur, ancien gamin, qui accomplit son rêve. Il pouvait alors se fixer de nouveaux objectifs, dans son futur travail, dans sa future maison, pour tout simplement vivre.

Avec dans le rôle des collègues : Patrice, François, Yves, Antoine, Marie-Claire, Robert, Guy, Carlos, Birdy, Hervé, Claire, Kenzo, Maria, Giadda, Julie, Fabien, Cyril, Toshiba, Isabelle et tous les membres du LISA, les membres du jury, les enseignants de PC112 à Paris 7 (notamment Alain, Michel, Jean et Pierre)

Avec dans le rôle de la famille : ma mère (bien sur !), mon père (bien sûr !), mamy (bien sûr aussi !), Roro, Annick et Mimi, Alain, Jack, Jean-Pierre, Daniel, Yves, Gérard, La Crouch, Fabien, Mathilda, Titouan (et non Titan...), Vainvain, Karine, Simon, Pénélope, Stef, Soph, Maëlys, Valentine, Samuel, Damien, William, Régis, Alexis, Manu, Sandrine, etc...!

Avec dans le rôle des amis (sans ordre d'apparition logique): Cricri, Geo, Véro, Fabien, Baptiste, Stéphanie, Manu, Laurent, Juliette, Oliv, Martine, Clémence, Lili, Gaël, Titi, Camille, Poupousse, Le Bubar, Nanie, Mathieu (même si ça ressemble à la famille !), Lorenz, Bertrand, Novouo, Pati, Vannina, Wakana, Stéphane et toute l'équipe de "Victor Hugo", tous les membres de la Soka Gakkai, Mr Caballero, la troupe de "Boeing" et du "Père Noël", et les membres de l'Amicale de l'Espace Malraux. J'en oublie sûrement, que ces personnes n'en tiennent pas rigueur.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Problématique de la thèse	11
1.1. Titan : une seconde Terre ?.....	13
1.2. Aérosols : sources d'inconnus pour la physico-chimie de Titan.....	20
1.3. Expérience de laboratoire : un outil de choix pour l'étude de Titan	23
1.4. Simulation expérimentale par plasma froid	26
1.4.a. Expérience développée au LISA.....	26
1.4.b. Plasmas industriels et modèles cinétiques.....	28
1.5. Objectif et plan de ce travail	28
Chapitre 2 : Chimie atmosphérique de Titan. Représentativité des expériences de laboratoire.	31
2.1. Observation – modélisation – expériences de laboratoires	33
2.2. Sources énergétiques arrivant dans l'atmosphère de Titan.....	37
2.3. La chimie de la haute atmosphère.....	39
2.3.a. Modèles théoriques	39
2.3.a.a Dissociations de l'azote et du méthane	40
2.3.a.b Formation des molécules gazeuses	42
2.3.b. Expériences de laboratoires avec des hautes énergies	43
2.3.c. Formation des brumes de la haute atmosphère.....	44
2.4. La chimie de la mésosphère et la stratosphère	47
2.4.a. Modèles théoriques	47
2.4.a.a Hydrocarbures.....	47
2.4.a.b Formation des HAPs	49
2.4.b. Simulations par rayonnement UV	50
2.4.c. Simulations par décharge électrique	51
2.5. Conclusion du chapitre 2	54
Chapitre 3 : Couplage entre la simulation expérimentale et le modèle cinétique. Outils d'analyse.	58
3.1. Description du réacteur expérimental.....	60
3.2. Modèle théorique	61
3.2.a. Processus physico-chimiques du plasma froid.....	61
3.2.b. Description du modèle cinétique.....	67
3.2.b.a Principe de fonctionnement	67
3.2.b.b Fonction de distribution vibrationnelle de $N_2(X)$	70
3.2.b.c Cinétique des espèces neutres et électroniquement excitées.....	71
3.2.b.d Pertes aux parois	74
3.2.b.e Cinétique des espèces ionisées.....	74
3.3. Outils d'analyse expérimentaux.....	76
3.3.a. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier : analyse des composés gazeux.....	76
3.3.b. Spectroscopie UV-Vis : émission des espèces atomiques, moléculaires, radicalaires et ioniques dans le plasma.....	79
3.3.c. Détermination de la température du gaz.....	84

3.3.d. Détermination du champ électrique.....	86
3.3.e. Détermination de la pression.....	87
3.3.f. Détermination expérimentale du champ électrique réduit E/N_g	88
3.3.g. Composition atomique des analogues d'aérosols. Rapports C/N et C/H.....	88
3.4. Conclusion du chapitre 3	89
Chapitre 4 : Validation du modèle. Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement énergétique du plasma.	
4.1. Présentation des cas d'étude.....	93
4.2. Variation de la température du gaz en fonction des paramètres expérimentaux.....	96
4.2.a. Influence du courant électrique	97
4.2.b. Influence de la pression.....	97
4.2.c. Influence du méthane	98
4.2.d. Conséquences.....	99
4.3. Champ électrique réduit E/N_g	100
4.3.a. Validation du modèle théorique	100
4.3.b. Variation de E/N_g en fonction des paramètres expérimentaux.....	101
4.3.b.a Influence de la pression.....	103
4.3.b.b Influence du méthane	103
4.3.b.c Influence du courant électrique	104
4.4. Fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans N_2/CH_4	105
4.4.a. Influence du courant électrique	107
4.4.b. Influence de la pression.....	108
4.4.c. Comparaison avec le spectre solaire.....	109
4.5. Conclusions du chapitre 4.....	113
Chapitre 5 : Détection des espèces formées dans le réacteur, influence des paramètres expérimentaux sur leurs abondances et comparaison avec le modèle cinétique. Implications sur la formation des tholins.....	
5.1. Inventaire des espèces produites dans une décharge N_2/CH_4	119
5.1.a. Espèces à courte durée de vie	119
5.1.b. Espèces gazeuses	122
5.1.c. Décharge dans un mélange $N_2/CH_4/CO$. Détection de l'oxyrane (C_2H_4O).....	130
5.2. Influence du méthane. Validation du module énergétique du modèle.	135
5.3. Détermination de l'abondance des espèces.....	138
5.4. Influence du courant électrique. Validation du module chimique du modèle.....	141
5.4.a. Décharge dans N_2 pur	142
5.4.a.a Pression de 0,93 mbar	142
5.4.a.b Pression de 4,16 mbar.....	147
5.4.b. Décharge dans N_2/CH_4	150
5.4.b.a Pression de 0,93 mbar.....	151
5.4.b.b Pression de 2,7 mbar.....	158
5.4.b.c Pression de 4,16 mbar.....	160
5.4.b.d Pression de 8 mbar.....	165
5.5. Composition atomique des tholins. Processus-clés d'évolution des espèces dans le plasma.	167

5.5.a. Influence du courant électrique	167
5.5.b. Variation de l'abondance des espèces le long de la décharge	169
5.6. Conclusions du chapitre 5.....	177
5.7. Annexe au chapitre 5 : Influence de la pression.....	180
5.7.a. N ₂ pur.....	181
5.7.b. N ₂ /CH ₄	184
5.7.c. Composition atomique des tholins.	187
Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.	190
6.1. Espèces détectées dans l'expérience	193
6.1.a. Radical CH.....	193
6.1.b. Ammoniac (NH ₃).....	193
6.1.c. Oxirane (C ₂ H ₄ O).....	194
6.2. Mécanismes chimiques	195
6.3. Validation du modèle cinétique.....	196
6.3.a. Module énergétique	196
6.3.b. Module chimique	199
6.4. En attendant Cassini-Huygens.....	203
Références Bibliographiques.....	187
Annexe : Spectres d'émission des espèces observées dans la décharge.....	198
Articles liés à ce travail :	217

J.-M. Bernard, P. Coll, F. Raulin

Variations of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues

2nd European Exo- and Astrobiology Workshop, Graz, Austria, 16th – 19th September
2002, ESA Publication Division, Noordwijk, The Netherlands, ESA SP-518, 623-625.

J.-M. Bernard, P. Coll, A. Coustenis, F. Raulin

Experimental simulation of Titan's atmosphere : detection of ammonia and ethylene oxide
Planet. Space Sc. 51 (2003), 1003-1011

P. Coll, J.-M. Bernard, R. Navarro-Gonzalez, F. Raulin

Oxirane : an exotic oxygenated organic compound on Titan ?
Astrophysical Journal 598 (2003), 700-703

S. Rodriguez, Ph. Paillou, M. Dobrijevic, G. Ruffié, P. Coll, J.-M. Bernard, P. Encrenaz

Impact of tholins present in Titan's atmosphere on the Cassini radar experiment
Icarus 164, 1 (2003), 213-227

J.-M. Bernard, P. Coll, C.D. Pintassilgo, Y. Bénilan, A. Jolly, G. Cernogora, F. Raulin

Observation, modeling and experimental simulation: understanding Titan's atmospheric
chemistry using these three tools
Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology, in press

Chapitre 1: Problématique de la thèse

"On dit que la sonde Pionner 10, qui a été lancée récemment pour explorer Jupiter, contient un message adressé aux hommes de l'espace. Il faudra peut-être des millions d'années avant que ce message n'atteigne quelqu'un, mais il est bon de savoir que nous pouvons rêver d'une telle époque. Les constellations ornant l'univers semblent se déplacer impassiblement selon leurs orbites respectives, mais en même temps elles possèdent une pulsation propre, un rythme vital et dynamique. Je veux mener le type de vie qui me laisse le loisir de converser chaque soir avec l'univers et de méditer humblement sur le mystère de la force de vie et les intentions

qu'il contient. Car je crois que quelque part résident les fondements invisibles sur lesquels doit reposer la véritable humanité de l'homme."

D. Ikeda, Réflexions d'un bouddhiste sur notre époque, 1979.

1.1. Titan : une seconde Terre ?

Le dictionnaire *Le Robert* propose la définition suivante de "la vie" : « *fait de vivre, propriété essentielle des êtres organisés qui évoluent de la naissance à la mort en remplissant des fonctions qui leur sont communes* ». On constate que cette définition est vague : la vie est définie ici par les termes "êtres", "naissance" et "mort" qui sont tous relatifs à la notion de ...vie ! Il est donc difficile d'expliquer simplement la vie.

D'un point de vue scientifique, et plus précisément biologique, le vivant peut être défini sommairement comme toute chose ayant des propriétés d'information et de réplication. C'est le cas par exemple de l'ADN présent dans nos cellules qui contient une information dite génétique et pouvant se répliquer indéfiniment. Cependant, certaines réplifications ne sont pas "conformes" aux originaux. Ceci sous-tend des propriétés de sélection et d'évolution.

Une particularité de la vie est sa complexité. En effet, si la vie (terrestre) est essentiellement basée sur un nombre extrêmement restreint de molécules (20 acides aminés et 5 bases azotées constituant les nucléotides), l'agencement de ces "briques" produit un nombre incalculable de macromolécules, telles des lettres formant des mots, entraînant une diversité des formes vivantes¹.

Comment est apparue la vie sur Terre ? Plusieurs théories scientifiques se sont succédées² et aucune d'entre elles n'a proposé une réponse satisfaisante. Mais en 1924, Oparin (1938), [105]

¹ L'unité de vie – la cellule – contient tout d'abord deux types de macromolécules :

Les acides nucléiques, l'ADN et l'ARN, sont constitués d'une succession de nucléotides (4 différents pour l'ADN et 4 autres pour l'ARN). Chaque nucléotide est une "lettre" et l'ordre des "lettres" constitue un "mot", symbolisant une information dite génétique. Elle est la carte d'identité de l'espèce vivante considérée.

La protéine porte une information de fonction. Chaque protéine est constituée d'un ensemble d'acides aminés dont l'agencement permet de définir une fonction précise de la protéine dans le développement de la cellule.

² Description sommaire des différentes théories (pour une étude détaillée : Raulin (1994), [119]) :

Génération spontanée : La vie apparaît spontanément et soudainement à partir de la matière non vivante ; Pasteur démontre le contraire en prouvant que les observations de "génération spontanée" étaient dues à une contamination biologique par les microorganismes véhiculés par l'air.

Evolution biologique de Darwin : un micro-organisme primitif simple, prénommée par la suite LUCA (Last Universal Common Ancestor) est à l'origine de tous les êtres vivants. S'en est suivie une évolution biologique des espèces au cours du temps ; mais comment cette bactérie est-elle apparue ?

Panspermie : des "spores" vivants provenant de l'univers et poussés par la pression lumineuse des étoiles auraient contaminé la Terre. Mais comment et où ont été créés ces germes ?

propose une hypothèse, selon laquelle les composés organiques réduits, nécessaires à la vie, auraient été formés à partir des gaz de l'atmosphère primitive de la Terre, supposée dominée par le méthane (CH_4). Dès 1953, la première expérience de simulation d'atmosphère est réalisée (Miller (1955), [92]) et conforte la théorie d'Oparin : des composés organiques gazeux et des acides aminés sont formés en partant d'un mélange de CH_4 , NH_3 , H_2O et H_2 subissant une décharge électrique. Par la suite, plusieurs simulations d'atmosphères planétaires furent réalisées³ afin de simuler et de comprendre les premières étapes de l'émergence de la vie sur la Terre. Mais actuellement, si les expériences arrivent à former des acides aminés et d'autres composés d'intérêt biologique en partant de composés simples, aucune d'entre elles n'a réussi à aller plus loin dans la complexité, à créer une cellule vivante.

Parallèlement aux simulations expérimentales de l'atmosphère terrestre, les observations du système solaire ont conduit la communauté scientifique à s'intéresser à la chimie et la physico-chimie d'un satellite : Titan. Découvert par Christian Huygens en 1655, il est le plus grand satellite de Saturne et le deuxième par la taille du système solaire avec un rayon équatorial de 2575 km, soit 2,5 fois inférieur seulement à celui de la Terre. En 1907, Solà (1908), [140] découvre la présence d'une atmosphère autour du satellite et en 1944, Kuiper (1944), [65] y détecte le méthane gazeux (CH_4). Ensuite, l'hydrogène moléculaire (H_2 , Trafton (1972), [150]), l'éthane (C_2H_6 , Danielson and Caldwell (1973), [35]; Gillett and Forest (1973), [42]), le d1-méthane (CH_3D), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) (Gillett (1975), [41]) ont été identifiés. Puis, en 1980, les données de la sonde Voyager 1 mettent en évidence la présence d'une atmosphère principalement composée d'azote et de quelques pour-cent de méthane, avec une pression à la surface de 1,5 bar environ. Titan est donc le seul satellite du système solaire avec une atmosphère dense. Titan peut à ce titre être considéré comme une quasi-planète.

Cependant, la présence d'une atmosphère dense d'azote et de méthane suscite deux interrogations :

- Pourquoi Titan possède une atmosphère dense alors que Callisto et Ganymède, deux satellites de Jupiter qui sont comparables en taille à Titan, n'en possèdent pas ? Tout d'abord,

Evolution chimique : apparition de la vie par une chimie prébiotique permettant la complexification de molécules organiques présentes initialement dans les environnements planétaires.

³ Détaillées dans le chapitre 2.

l'atmosphère primitive des satellites provient en partie d'une capture gravitationnelle de la nébuleuse planétaire (Owen (1982), [106]). Titan a été formé dans un environnement plus froid que les satellites galiléens (dû à la masse plus faible de Saturne par rapport à Jupiter). Ainsi, lors des processus d'accrétion, certaines molécules telles que CH_4 , N_2 , CO et Ar ont pu être piégés sous formes de clathrates hydratés. Par la suite, l'augmentation de la température par l'accrétion a provoqué le dégazage de ces clathrates et a permis de former (en partie) une atmosphère dense sur Titan (Owen and Bar-Nun (1995), [107]).

- D'où proviennent N_2 et CH_4 , les deux composés majoritaires (hormis peut-être l'argon, Ar) de l'atmosphère de Titan ? Proviennent-ils directement de la nébuleuse planétaire où sont-ils issus d'une transformation chimique durant l'évolution de Titan ?

La présence de l'azote moléculaire peut être expliquée probablement par la photodissociation de l'ammoniac (NH_3) dans l'atmosphère primitive de Titan (Owen (2000), [108]). Cependant, la possibilité de piégeage de N_2 provenant de la nébuleuse planétaire dans les clathrates hydratés n'est pas écartée (Mousis *et al.* (2002), [98]).

La provenance du méthane (CH_4) est beaucoup moins claire : les rayons UV auraient dû à eux seuls provoquer la destruction totale du méthane en 10^7 ans seulement (Yung *et al.* (1984), [158]) alors que l'âge de Titan est de $4,5 \cdot 10^9$ ans. Il existe donc une ou plusieurs sources de méthane sur Titan, ponctuelles ou permanentes. Différentes hypothèses sont actuellement proposées : présence de lacs de méthane-éthane (Kossacki and Lorenz (1996), [64]), libération de méthane par des clathrates qui se seraient formées lors de la période d'accrétion de Titan (Lunine and Stevenson (1987), [84]; Loveday *et al.* (2001), [82]) et transport jusqu'à la surface grâce à l'existence d'un cryovolcanisme (Lorenz (2002), [80]), présence de réservoirs sous la surface (Stevenson (1992), [41]), présence de bactéries méthanogènes dans des couches plus profondes (Fortes (2000), [40]).

Les rapports isotopiques D/H , $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ et les abondances de ^{38}Ar et ^{36}Ar , déterminés prochainement par la mission Cassini-Huygens (voir section 6.4. page 203) permettront de répondre plus précisément à ces questions. En effet, les abondances isotopiques permettent de "retracer" les évolutions chimiques [enrichissement photochimique du deutérium durant la photolyse du CH_4 , comparaison des rapports D/H dans l'atmosphère de Titan et dans les comètes, interprétation de l'origine de N_2 à l'aide de la comparaison des rapports Ar/N_2 sur

Titan et dans la nébuleuse primitive de Saturne... (Lunine *et al.* (1999), [85]; Owen (2000), [108])).

L'intérêt du méthane est qu'il joue un rôle important dans l'atmosphère de Titan. En effet, des phénomènes de condensation et de pluies dans la basse atmosphère amènent le méthane à établir un cycle comparable à celui de l'eau sur Terre, et ainsi contrôler le climat (effet de serre, pluies, nuages, lacs...). Mais ceci n'est pas le seul parallèle que nous puissions établir entre Titan et notre planète (leurs différentes caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1-1) :

- la présence d'une atmosphère dense, principalement composée d'azote moléculaire (N_2) avec une pression de surface de 1,5 bar pour Titan et de 1 bar pour la Terre ;
- un profil de température analogue, bien que plus froid sur Titan, avec notamment une inversion de température (à 40 km d'altitude sur Titan et 10 km sur Terre) engendrant une structure atmosphérique similaire (troposphère et stratosphère; Figure 1-1).

De plus, le mélange initial N_2/CH_4 de Titan produit, sous l'apport de particules énergétiques (rayonnement UV solaire, électrons de la magnétosphère de Saturne...), des composés gazeux carbonés et azotés⁴. Parmi eux, l'acide cyanhydrique (HCN) suscite un grand intérêt exobiologique⁵ en tant que précurseur des acides aminés et des bases puriques et pyrimidiques. De plus, par des apports cométaires et météoritiques, l'eau (H_2O) a été détectée en 1998 (Coustenis *et al.* (1998), [31]), composé supposé essentiel à l'apparition de la vie. Mais les températures trop basses en surface empêchent thermodynamiquement d'avoir de l'eau liquide⁶. Cependant, du point de vue cinétique, les impacts cométaires et météoritiques à la surface de Titan peuvent laisser subsister de l'eau liquide sur une période "courte" de 10 à 1000 ans et permettre alors d'avoir des réactions de chimie organique prébiotique (Lunine and McKay (1995), [83]). Par ailleurs, la possibilité d'océans ammoniac-eau en profondeur rend possible une vie bactérienne similaire aux bactéries présentes dans les profondeurs des eaux de l'antarctique (Fortes (2000), [40]) et les récentes observations de

⁴ 19 composés gazeux ont été jusqu'à présent détectés par les différentes observations. La chimie atmosphérique de Titan est détaillée dans le chapitre 2.

⁵ Le terme "d'exobiologie" fut introduit au début des années 60 par le biologiste américain Joshua Lederberg (Prix Nobel de Médecine et physiologie en 1958, Lederberg (1961), [73]). C'est l'étude des origines, de la distribution et de l'évolution de la vie ainsi que des processus et des structures qui y ont associés (Raulin *et al.* (1994), [120]).

⁶ L'eau dans l'atmosphère et à la surface de Titan, est de façon permanente soit sous forme gazeuse ou soit sous forme solide, la température de surface de Titan étant inférieure à celle du point triple de l'eau.

glaces d'eau à la surface (Coustenis *et al.* (1995), [30]; Griffith *et al.* (2003), [44]) permettent d'envisager la formation de composés oxygénés en quantité notable.

Propriétés physiques	Titan	Terre
Densité	1,88	5,5
Rayon équatorial	2575 km	6370 km
Distance moyenne de Saturne	1 221 850 km (20,32 fois le rayon de Saturne)	—
Distance moyenne du Soleil	9,546 u.a.	1 u.a.
Période orbitale	15,945 jours terrestres	1 jour terrestre
Période de révolution	29,46 années terrestres	1 année terrestre
Albédo	0,21	0,3
Température moyenne de surface	94K (-179°C)	295K (22°C)
Pression atmosphérique de surface	1,5 bar	1 bar
Flux solaire reçu par rapport à la Terre	1,1 %	100 %
Composition principale de l'atmosphère	rapport de mélange	rapport de mélange
N ₂	0,88 - 0,98	0,77
Ar	< 0,06	0,009
CH ₄	0,017 - 0,06	1,72.10 ⁻⁶
H ₂	6.10 ⁻⁴ – 1,4.10 ⁻³	5,8.10 ⁻⁷
O ₂	non détecté	0,21
H ₂ O	8.10 ⁻⁹ (à 400 km)	0,01

Tableau 1-1 : Caractéristiques physiques et chimiques de Titan comparées à celles de la Terre. Adapté de Coustenis and Taylor (1999), [34]; Raulin et al. (1994), [120]; Seinfeld and Pandis (1998), [136] et références incluses. La composition chimique de l'atmosphère de Titan est détaillée dans le Tableau 2-1 en page 34.

Au-delà de la comparaison entre la Terre et Titan présentée ci dessus, il existe sur Titan un phénomène particulier : l'existence en permanence d'une brume épaisse orangée autour du satellite (Figure 1-2). Cette brume, vraisemblablement composée de carbone, azote, hydrogène et probablement d'oxygène, est actuellement impossible à décrire d'un point de vue structural. On est en présence de composés complexes, formés à partir de molécules simples, l'azote et le méthane (et éventuellement le monoxyde de carbone et l'eau). Et ce phénomène de complexification n'est pas sans nous rappeler les processus supposés d'apparition de la vie sur Terre, selon la théorie de l'évolution chimique d'Oparin.

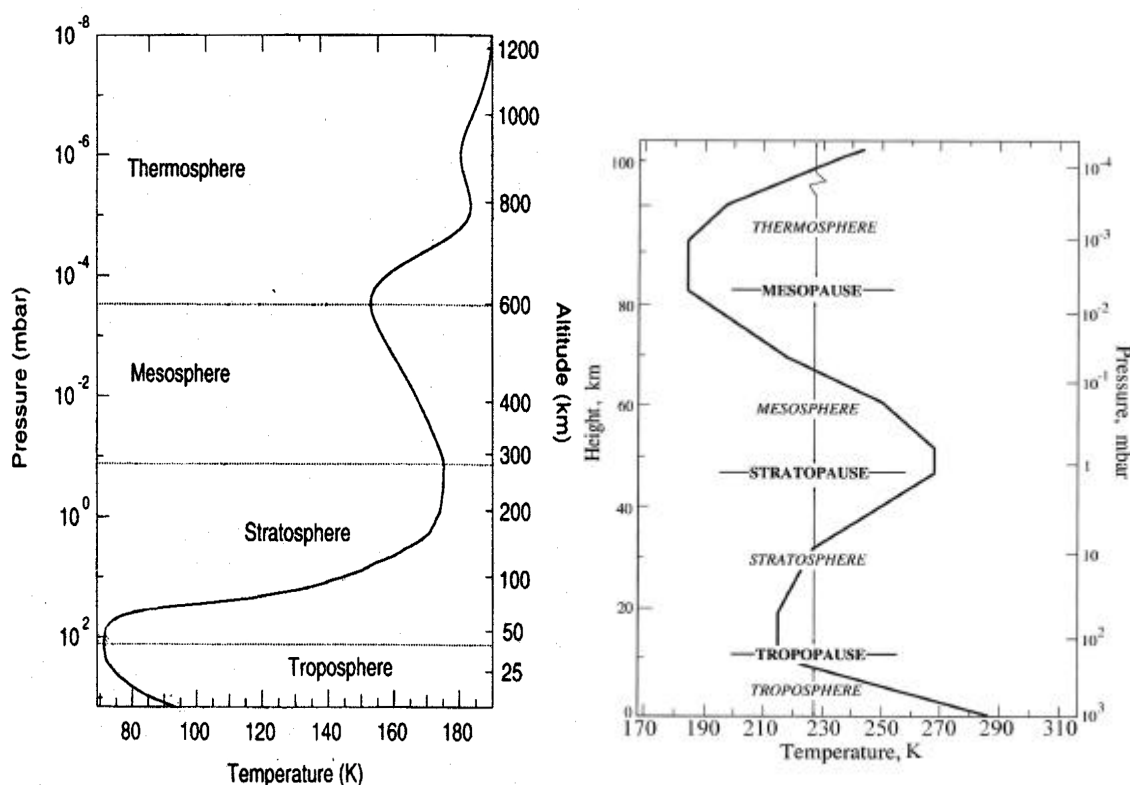


Figure 1-1: Profil thermique de Titan à gauche (Coustenis and Taylor (1999), [34]) et de la Terre à droite (Seinfeld and Pandis (1998), [136]).

Cependant, l'atmosphère primitive de la Terre était différente de celle actuelle de Titan. En effet, sous l'impact des planétésimaux qui ont formé la Terre, et par la suite (quelques dizaines de millions d'années) sous l'effet des collisions avec les comètes et astéroïdes, l'atmosphère terrestre prébiotique est composée de H_2O , CO_2 et CO (Ahrens *et al.* (1989), [1]; Kasting (1990), [57]). Cependant, Pavlov *et al.* (2000), [110] proposent qu'une faible proportion de méthane (de 10^{-6} à 10^{-4}) ait pu subsister grâce à des éruptions volcaniques situées au fond des océans. Alors, compte tenu des composés initiaux utilisés, l'expérience de Miller n'était sûrement pas représentative de l'atmosphère primitive terrestre. Mais elle aura ouvert par la suite la voie aux expériences de simulation du même type.

L'étude de la complexité des aérosols de Titan permet de faire un pas de plus dans la compréhension des origines de la vie sur notre planète. Nous sommes ici en présence d'un objet qui présente une chimie organique complexe au sein de son atmosphère mais qui, par des températures trop basses et un éloignement trop important du soleil, n'a très probablement pas pu évoluer vers la

formation d'espèces vivantes. Titan est alors un laboratoire d'étude naturel pour comprendre l'évolution de notre système atmosphérique passé et actuel (Thompson and Sagan (1992), [146]). L'objectif est alors de **déchiffrer la complexité de ces brumes**, c'est-à-dire de **déterminer les mécanismes de leur formation** afin de comprendre les processus qui auraient engendré la vie sur Terre selon une évolution chimique. Mais ceci est, comme nous allons le voir, particulièrement difficile.

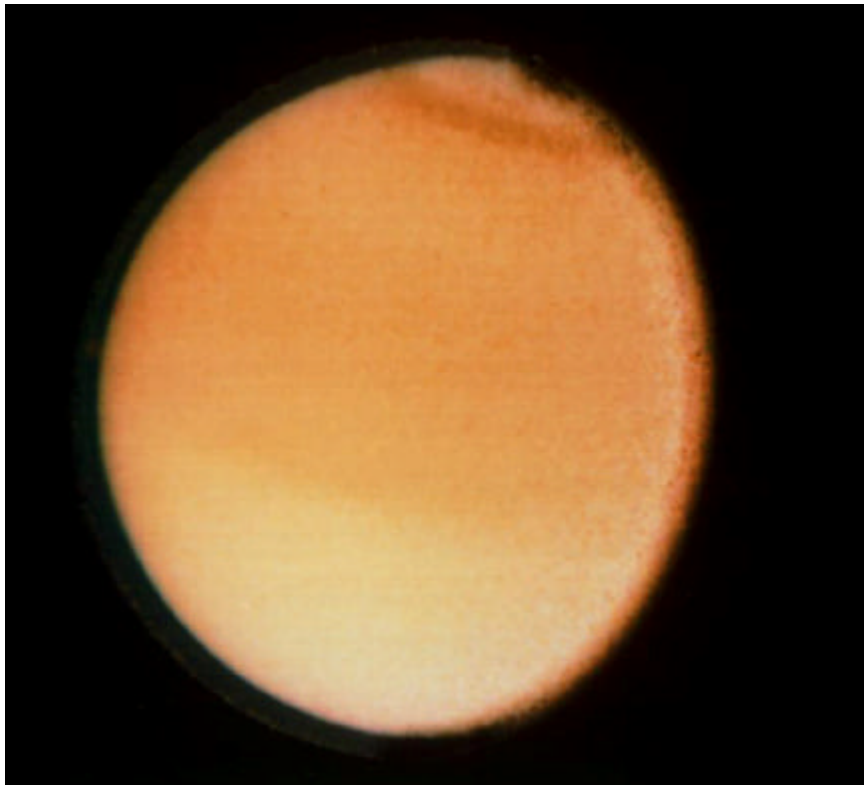


Figure 1-2 : image de Titan dans le visible réalisée par la sonde Voyager 2 à une distance de 2,3 millions de kilomètres (source: <http://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA01532/>).

1.2. Aérosols : sources d'inconnus pour la physico-chimie de Titan

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les images dans le visible de Titan, y compris celles prises à relativement courte distance par les sondes Voyager, montrent une sphère orangée dont nous ne voyons pas la surface, contrairement aux autres satellites du système solaire. Cette couleur est due à la présence permanente de deux couches de brumes distinctes autour du satellite. Une première couche est située entre 300 et 400 km d'altitude (mésosphère/thermosphère), observable dans l'ultraviolet et le visible. Une seconde couche est présente entre 100 et 200 km d'altitude et est optiquement épaisse dans le visible (Morrison (1982), [94]; Smith *et al.* (1982), [138]; Hunten *et*

al. (1984), [52]). De plus, une troisième couche détectée uniquement en UV (Smith *et al.* (1982), [138]), à 760 km d'altitude environ, serait accompagnée d'un puit d'acétylène (C_2H_2), probablement provoquée par la photolyse de ce composé en hydrocarbures plus lourds.

Un lien étroit existe entre la présence des brumes, la chimie et la dynamique atmosphérique de Titan :

- La formation de ces brumes serait le principal puits d'azote dans l'atmosphère de Titan ;
- Les brumes dans la haute atmosphère tendent à refroidir la surface, jouant donc le rôle d'anti-effet de serre ;
- Les brumes ne sont pas uniformément réparties sur Titan : leur distribution dépend de la longitude et des saisons.
- Le flux solaire contrôle la formation des brumes d'où une influence sur la réflectance des brumes (Pollack and Yung (1980), [115]; Allen *et al.* (1980), [2]).
- La circulation atmosphérique entraîne une redistribution des brumes et une modification de leur composition chimique (Hutzell *et al.* (1996), [53]).

La présence des aérosols sur Titan amène alors plusieurs questions :

- Comment sont-ils formés ?
- Quelle est leur nature chimique ?
- Quels sont les puits en carbone, azote, hydrogène (et oxygène ?) responsables de leur formation ?
- Quel est l'impact de ces particules sur la condensation des espèces gazeuses ?
- Sont-ils régénérés ou chimiquement modifiés après leur sédimentation ? Ou s'accumulent-ils sans transformation à la surface ?

Afin de répondre à ces questions, il existe 3 approches qui sont complémentaires. La première est l'observation avec l'analyse par télédétection ou *in situ*. L'albédo géométrique⁷ de Titan (présenté à la Figure 1-3) résulte du comportement optique des gaz, des brumes et de la surface et l'interprétation de cette donnée permet de comprendre la nature des brumes. Dans le domaine UV

⁷ A chaque longueur d'onde, l'albédo est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse émise par Titan sur l'intensité lumineuse reçue par Titan. Ainsi, un albédo de 1 correspond à un corps réfléchissant la totalité de la lumière (elle n'absorbe alors rien); un albédo de 0 correspond à un corps absorbant toute la lumière reçue.

(0,2 à 0,4 μm), le faible albédo correspond à une absorption par les brumes et à la diffusion de Rayleigh des gaz (Courtin *et al.* (1991), [27]). Dans le visible, seules les brumes sont responsables de l'albédo. Nous pouvons alors déterminer leur taux de production (entre 0,5 et $2 \cdot 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; McKay *et al.* (2001), [90]). Au-dessus de 0,6 μm , leur taille étant bien inférieure à la longueur d'onde, les brumes sont alors transparentes. On pourrait alors "voir" la surface de Titan. Mais à partir de 0,8 μm , le méthane possède des bandes d'absorption intenses et les brumes diffusent la lumière. Toutefois, il existe des fenêtres spectrales où le méthane n'absorbe quasiment pas. Il est alors possible d'observer la surface et la basse atmosphère dans ces zones de longueurs d'onde. C'est par exemple en analysant l'albédo dans ces fenêtres spectrales qu'une identification de nuages de méthane a été proposée dans la troposphère (Griffith *et al.* (2000), [43]). Mais, le manque de données sur les coefficients d'absorption du méthane dans ces régions (certes faibles) rendent ces observations difficiles.

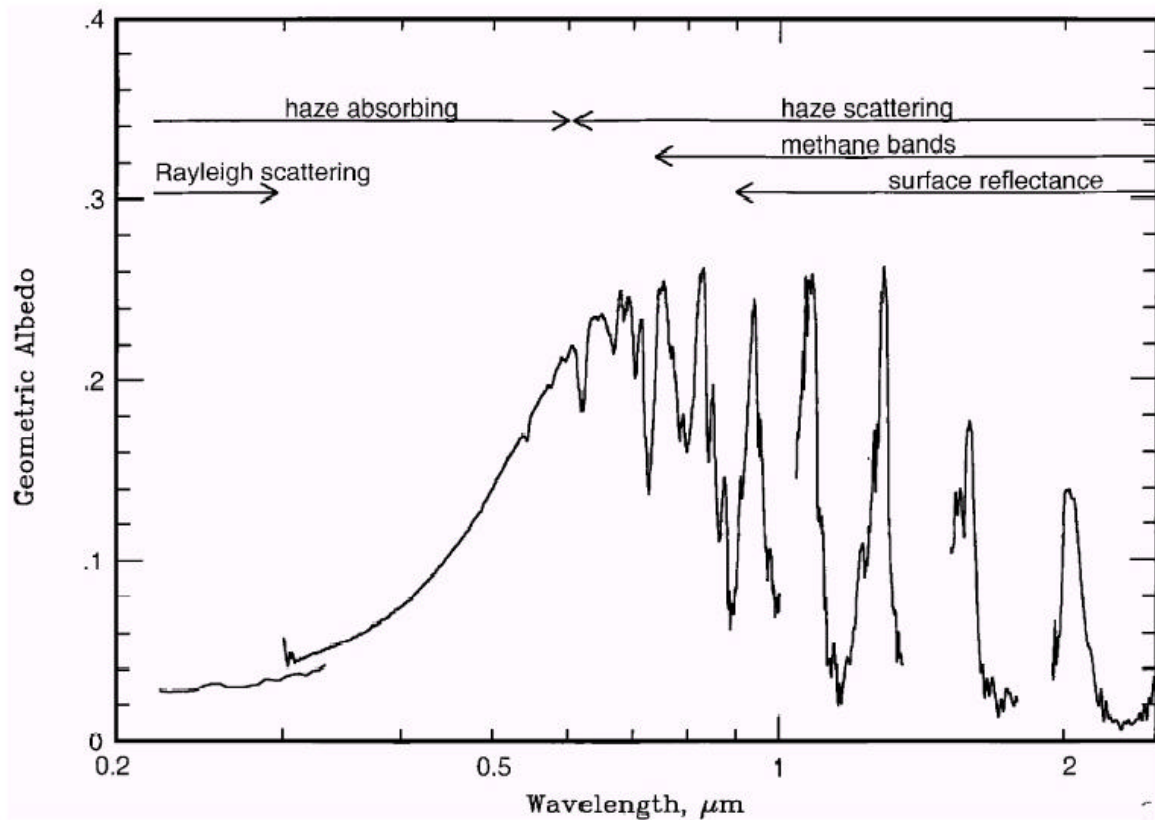


Figure 1-3 : Albédo géométrique de Titan de 0,2 à 3 μm (McKay *et al.* (2001), [90])

Cependant, il est encore difficile de déterminer les propriétés optiques des aérosols de Titan par des méthodes observationnelles. Nous pourrions penser qu'il est aisé de déduire de l'albédo

total, les contributions des composés autres que les aérosols pour déterminer les propriétés optiques de ces brumes. Or plusieurs causes empêchent actuellement cette approche :

- Au cours de leur précipitation dans la stratosphère les aérosols servent de noyau de nucléation pour les espèces gazeuses qui condensent à ces altitudes, la température diminuant fortement. Ce phénomène provoque d'une part des modifications des propriétés optiques des composés gazeux à l'état condensé dont la banque de données spectroscopiques est actuellement incomplète. D'autre part, des réactions chimiques sont possibles entre les condensats et les aérosols ce qui entraîne aussi une modification des propriétés spectrales ;
- N'ayant actuellement que très peu de données observationnelles de la surface, cette dernière est un vaste champ d'investigations quant à sa nature (solide, liquide, relief, volcanisme...) ;
- Dans l'UV-visible où seuls les aérosols contribuent à l'albédo, la signature optique observée ne correspond à aucun composé terrestre connu.

Si les observations ne peuvent à elles seules répondre aux interrogations sur l'existence de ces brumes, les modèles théoriques et les expériences de laboratoire tentent de compléter cette approche. Une étude détaillée dans le chapitre suivant montre une diversité dans les résultats obtenus (composition et schémas de production des brumes, morphologie...). Ainsi, la connaissance de la chimie atmosphérique de Titan, même si elle a progressé, reste encore énigmatique notamment en ce qui concernent les processus de formation des aérosols. La production en laboratoire de ces analogues d'aérosols est alors un atout majeur, des mesures directes pouvant être réalisées sur les échantillons produits. Comme nous allons le voir ci-dessous, encore faut-il que ces simulations atmosphériques soient représentatives de l'environnement étudié.

1.3. Expérience de laboratoire : un outil de choix pour l'étude de Titan

A défaut d'analyses *in-situ*, les simulations expérimentales sont développées depuis les années 60 et ont pour objectif de reproduire en laboratoire les processus chimiques se déroulant dans les atmosphères planétaires. Par un dépôt d'énergie (électronique, photonique...) des molécules introduites dans un réacteur sont dissociées et produisent différents composés organiques, gazeux et solides. Les composés solides sont appelés "tholins" (prononcé "tholine's", du grec "tholos" qui signifie flou, boueux, Sagan and Khare (1979), [124]) et sont considérés comme des analogues

d'aérosols se formant sur les planètes. Si nous nous plaçons dans le cas des simulations reproduisant la chimie de l'atmosphère de Titan (mélange gazeux initial N_2/CH_4), ces analogues sont alors appelés "Titan tholins" (et seront appelés dans ce manuscrit "tholins").

En plus des données sur les produits gazeux formés, différentes méthodes et outils d'analyses ont été développés afin de déterminer la nature de ces tholins et, s'ils sont représentatifs des aérosols de Titan, leurs implications sur la chimie atmosphérique du satellite :

- La composition atomique en élément carbone, azote et hydrogène (C, N et H) conduit à la détermination des rapports C/H et C/N des solides et donne des informations sur le puits d'atomes de C, N, H dans l'atmosphère ;
- L'analyse des fragments de tholins obtenus par pyrolyse permet de comprendre la composition chimique de ces solides et leurs possibles voies de formation ;
- Les spectres infrarouges (IR) donnent des indications sur leurs structures chimiques⁸ et permettent la comparaison avec les observations du satellite ;
- Les indices de réfraction réel et imaginaire informent sur la morphologie⁹ des aérosols et permettent par la suite une analyse des spectres d'observations par des outils de transfert radiatif ;
- La solubilité des tholins dans différents solvants renseigne sur la structure des tholins et leur comportement chimique vis-à-vis des espèces gazeuses condensables dans l'atmosphère de Titan.

Cependant, la question de la validité de ce type d'expériences génère un débat à l'heure actuelle. En effet, comme nous le verrons au chapitre suivant, les expériences développées dans les différents laboratoires ont été réalisées dans des conditions opératoires souvent très différentes des conditions atmosphériques de Titan (énergie déposée, pression, température...), et ceci pour deux raisons : d'une part les premières simulations n'avaient pas pour objectif de reproduire la chimie organique sur Titan mais la chimie prébiotique terrestre (l'azote moléculaire sur Titan n'a été détecté que récemment, en 1980, par la sonde Voyager 1) ; d'autre part il est difficile de reproduire expérimentalement les conditions atmosphériques de ce satellite (composition chimique, pression, température, circulation atmosphérique, source d'énergie utilisée, problèmes de diffusion aux parois dans les réacteurs...). Ainsi, ces expériences mettent en avant des résultats analytiques différents en

⁸ La structure est définie ici comme la position des atomes (liaisons chimiques) les uns par rapport aux autres.

terme de nature et d'abondance des espèces formées. Par exemple, le Tableau 1-2 présente les rapports C/N (pourcentage de carbone par rapport au pourcentage d'azote) dans les tholins formés dans différents laboratoires. Les valeurs de C/N sont comprises entre 0,75 et 10,5 soit une variation d'un facteur 14. Cet écart important n'est actuellement pas aisément explicable : les expériences ont été réalisées par plusieurs équipes de recherche et donc avec un matériel expérimental différent et les paramètres expérimentaux ne sont pas identiques selon les expériences (pression, composition du gaz initial, température...). Si nous excluons les valeurs de Coll *et al.* (1995), [22] et McKay (1996), [89] dont les expériences se sont déroulées à forte pression et qui obtiennent des rapports C/N élevés, nous avons des valeurs de C/N pour des expériences réalisées à faible pression (de l'ordre du mbar) comprises entre 0,75 à 3,67, soit une variation d'un facteur 4,8 seulement. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer formellement que la pression joue un rôle sur le rapport C/N puisque d'autres paramètres expérimentaux diffèrent entre ces expériences. Par exemple, Coll *et al.* (1995), [22] ont réalisé leur expérience dans un réacteur fermé et à basse température contrairement aux autres simulations. Nous ne savons alors pas quelles sont les implications de ces paramètres sur les résultats expérimentaux. Aussi, rares sont les expériences qui ont procédé à une étude systématique en fonction d'un seul paramètre expérimental. Il est alors difficile d'expliquer l'influence de chacun d'eux sur la composition atomique des tholins.

référence	gaz initial (% moléculaire)		débit continu de gaz	pression (mbar)	température (K)	C/N
	N ₂	CH ₄				
Sagan and Thompson (1984), [128]	90	10	oui	0,2	ambiante	1,90
McDonald <i>et al.</i> (1994), [88]	99,9	0,1	oui	1,3	ambiante	0,75
McDonald <i>et al.</i> (1994), [88]	90	10	oui	2,6	ambiante	1,50
Coll <i>et al.</i> (1995), [22]	90	10	non	900	150	10,50
McKay (1996), [89]	90	10	oui	1150	ambiante	5,13
Coll (1997), [21]	98	2	oui	2	ambiante	1,84
Coll <i>et al.</i> (1999a), [23]	98	2	oui	2	100-150	2,82
Bernard <i>et al.</i> (2002), [7]	98	2	oui	0,6 - 4	ambiante	1,41 - 3,67
Imanaka <i>et al.</i> (2004), [54]	90	10	oui	0,13 - 23	300 - 310	1,45 - 2,76

Tableau 1-2 : Valeurs des rapports C/N (carbone/azote) dans les tholins formés dans des simulations expérimentales partant d'un mélange N₂/CH₄. Seules les simulations utilisant une décharge électrique comme dépôt d'énergie ont conduit à une mesure du rapport C/N dans les tholins récupérés.

Le chapitre suivant (chapitre 2 page 31) présente l'historique des simulations expérimentales, leurs résultats analytiques et les comparaisons avec les modèles et les observations.

⁹ La morphologie est définie comme l'agencement dans l'espace des molécules formant les aérosols.

Cette étude détaillée montre qu'il est impossible de conclure sur la représentativité des simulations expérimentales vis-à-vis de la chimie atmosphérique de Titan.

1.4. Simulation expérimentale par plasma froid

1.4.a. Expérience développée au LISA

Cependant, au LISA, un programme de simulation expérimentale de l'atmosphère de Titan est développé depuis plusieurs années (Figure 1-4) afin de représenter le plus fidèlement possible les conditions stratosphériques (altitude de production des brumes de Titan) : composition initiale du mélange gazeux, température, pression... Un mélange gazeux de diazote et de méthane circule à faible pression dans un réacteur en verre. Le dépôt d'énergie utilisé est une source d'électrons créés par une décharge électrique à courant continu entre deux électrodes, et permet l'établissement d'un plasma froid (en ce sens où la température du gaz est quasiment égale à la température ambiante). Les composés gazeux et solides formés sont analysés par différentes techniques (Coll *et al.* (1999a), [23]). L'analyse de tous les composés gazeux observés sur Titan, en particulier la détection de C_4N_2 , composé instable à température ambiante, et une signature optique des analogues d'aérosols semblable à celle observée sur Titan confirment alors l'intérêt de ces simulations et incitent à comprendre la chimie développée au sein de telles expériences afin de la comparer à celle de l'atmosphère de Titan.

Mais le choix d'un dépôt électronique est contesté (Tran *et al.* (2003b), [152]). En effet, notre expérience simule les conditions stratosphériques de Titan (avec une pression de l'ordre du millibar). Or, à ces altitudes, les particules énergétiques agissant sur les composés atmosphériques sont des photons UV. La similitude entre des processus photoniques et électroniques est difficile à établir pour deux raisons :

- L'énergie des électrons dans la décharge n'a jamais été déterminée. On ne peut alors pas comparer l'énergie des photons arrivant dans la stratosphère et celle des électrons réagissant dans le réacteur. De plus, pour une même réaction, les sections efficaces¹⁰ des photons et des électrons ne sont pas nécessairement égales.

¹⁰ Section efficace : notion traduisant la probabilité d'une espèce à réagir avec une autre.

- Par les processus de dynamique atmosphérique, des composés chimiques sont échangés entre la stratosphère et des autres couches atmosphériques. Par exemple, l'acide cyanhydrique (HCN) est principalement formé dans l'ionosphère (haute atmosphère) et est ensuite injecté dans la stratosphère. Il participe ensuite à des schémas réactionnels, entraînant probablement la formation d'aérosols. Ceci doit alors rentrer en ligne de compte dans la validation de la représentativité d'une expérience de laboratoire.

On s'aperçoit alors de l'importance de connaître les mécanismes réactionnels se déroulant dans un plasma froid afin de les comparer à ceux prédits par les modèles chimiques de l'atmosphère de Titan.

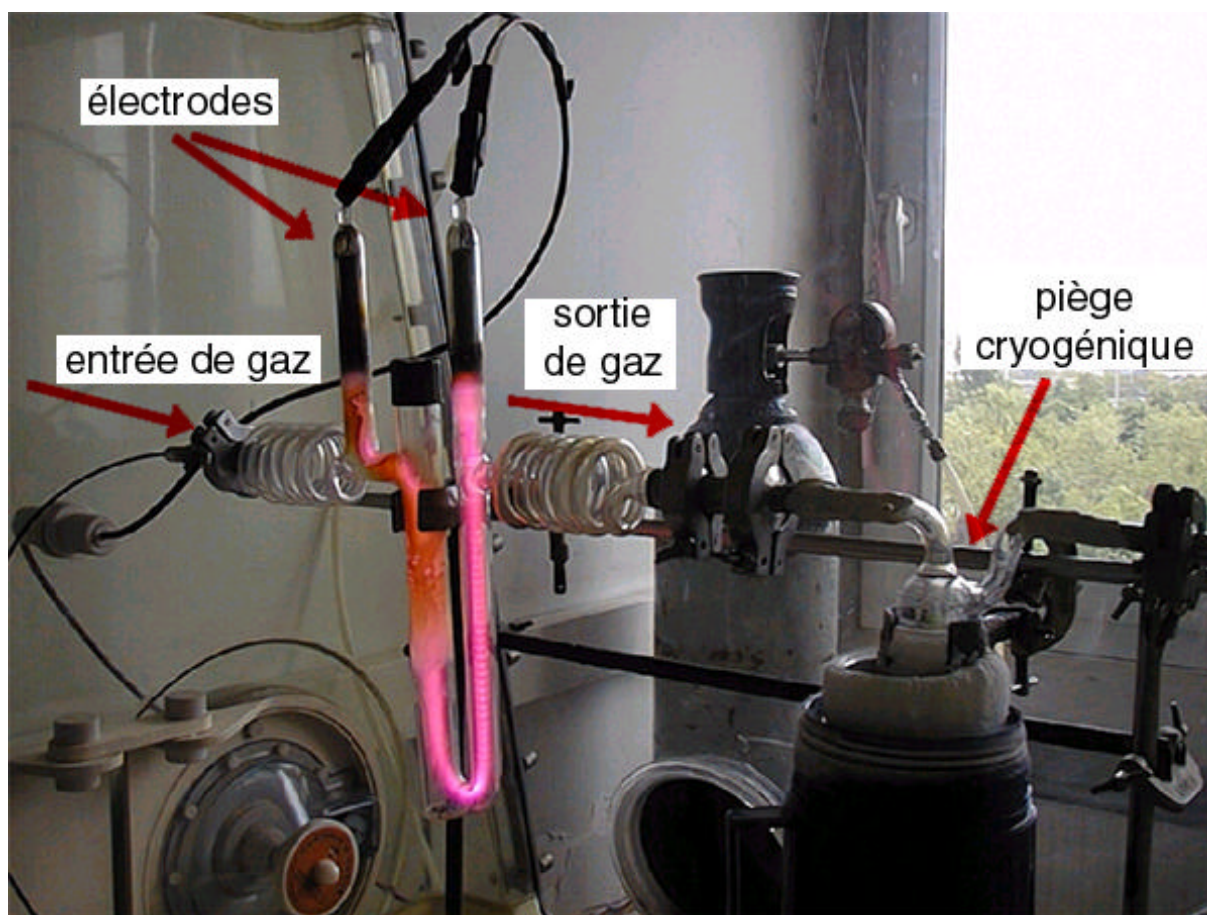


Figure 1-4 : simulation expérimentale développée au LISA. A gauche se trouve le réacteur en U pouvant être plongé dans un liquide cryogénique. Par l'intermédiaire de 2 électrodes, un générateur Haute Tension crée un plasma froid dans le réacteur. Un dépôt solide est observé sur les parois du tube (partie de gauche). Puis, en aval du réacteur, à droite, se trouve un piège cryogénique permettant de condenser les espèces gazeuses formées dans le réacteur. Cette technique permet d'accumuler des quantités plus importantes en vue d'analyses par spectrométrie IR ou par CPG-SM (Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse).

1.4.b. Plasmas industriels et modèles cinétiques

La physico-chimie des plasmas a été développée, notamment dans le domaine de l'industrie (traitement de surface, dépôt par plasma, éclairage par tubes fluorescents, écrans de télévision...). Une des applications des plasmas est la nitruration des métaux, qui consiste à déposer sur un métal une couche d'atomes d'azote par décharge dans l'azote moléculaire, afin de rendre ce métal plus résistant. La connaissance des réactions chimiques ayant lieu dans ce genre d'application (adsorption en surface, ionisation du gaz, création et pertes d'espèces chimiques...) permet d'améliorer ce procédé. C'est dans cet objectif que des études par spectroscopie d'émission de différentes décharges ont été menées et des modèles cinétiques des plasmas élaborés.

Il nous semblait alors déterminant de travailler avec des modélisateurs afin de comprendre les mécanismes ayant lieu dans une décharge N_2/CH_4 . C'est pourquoi une collaboration avec Carlos Daniel Pintassilgo de l'Université de Porto (Portugal) a été développée. Il a étudié ce type de décharge et a développé un modèle cinétique simplifié afin de décrire les processus physico-chimiques s'y déroulant (Pintassilgo *et al.* (1999), [113]).

1.5. Objectif et plan de ce travail

Les observations, les modélisations et les simulations expérimentales de l'atmosphère de Titan ont démontré l'intérêt d'étudier ce satellite pour comprendre les origines de la vie sur notre planète. Cependant, la présence permanente d'une brume épaisse dans son atmosphère rend son étude très délicate. La simulation expérimentale est alors un outil de recherche de choix en ce sens où des analyses directes sur les tholins formés peuvent être réalisées. Les décharges électriques continues à basse pression (plasma froid) permettent notamment une production importante de cet analogue de matériau "extraterrestre". Cependant, la représentativité de ce type de simulation reste à établir (**Chapitre 2**).

Au vu de ce qui précède, il nous a semblé nécessaire de **déterminer les mécanismes de formation des analogues d'aérosols de Titan dans une simulation expérimentale par plasma froid**. Ceci constitue l'objectif de ce travail.

La première partie de ce travail a été d'adapter et d'effectuer des évolutions sur le réacteur initial développé au LISA afin de déterminer d'une part les paramètres physiques du plasma (champ électrique, température du gaz) et d'autre part d'étudier les espèces instables formées dans le plasma (radicaux, atomes, ions) et leur évolution en fonction des paramètres expérimentaux. En parallèle, l'adaptation du modèle cinétique du plasma développé à l'Université de Porto a été réalisé en tenant compte des spécificités de notre expérience et des sorties du modèle que nous souhaitons obtenir (**Chapitre 3**).

La seconde partie a été d'établir un couplage entre les résultats expérimentaux et les sorties du modèle cinétique développé. Après avoir validé le modèle, la détermination des paramètres physiques par l'expérience a permis de calculer la distribution en énergie des électrons dans le plasma. Des comparaisons ont alors été effectuées entre cette énergie déposée dans le réacteur et l'énergie des photons arrivant dans la stratosphère de Titan afin de discuter de la représentativité de la simulation sur le plan énergétique (**Chapitre 4**).

La distribution en énergie des électrons a permis aussi au modèle de calculer les coefficients des réactions électroniques ayant lieu dans le plasma et ainsi, par un schéma chimique réactionnel, de déterminer l'abondance des espèces présentes (atomes, ions, molécules, radicaux...) et leur variation en fonction de différents paramètres expérimentaux (influence du méthane, intensité de la décharge, pression dans le réacteur). En parallèle, des outils d'analyse expérimentaux ont été développés afin de détecter les espèces présentes dans le plasma (par spectrométrie d'émission UV-Vis-IR), les composés gazeux formés (par spectrométrie d'absorption IR) et les tholins (par détermination de la composition atomique). La comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux ont permis d'une part de comprendre les mécanismes chimiques ayant lieu dans le réacteur et d'autre part de prédire les réactions responsables de la formation des tholins dans le réacteur, et par extension des aérosols sur Titan (**Chapitre 5**).

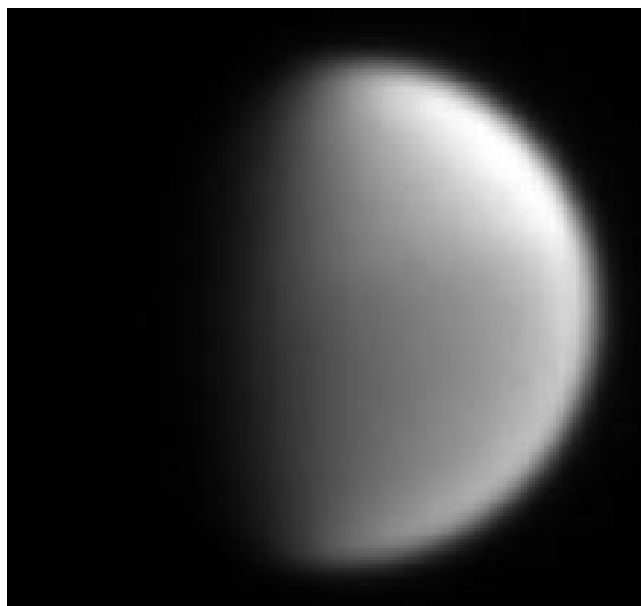


Figure 1-5 : première image de Titan réalisée le 22 mai 2004 par la sonde Cassini-Huygens avec un filtre à 889 nm. Cette image a été prise à une distance de 21,7 millions de kilomètres de Saturne. L'hémisphère Nord est plus brillant que l'hémisphère Sud, phénomène probablement dû à la présence d'une quantité plus importante de brumes dans l'hémisphère Nord. (site internet CICLOPS (Cassini Imaging Central Laboratory for OPerationS) à l'adresse <http://ciclops.lpl.arizona.edu/view.php?id=160>).

Ainsi, par une meilleure connaissance des réactions physico-chimiques se déroulant dans la simulation expérimentale, ce travail de thèse doit contribuer à l'amélioration des connaissances chimiques actuelles et préparer l'exploitation des nombreuses données que la mission Cassini-Huygens nous fournit sur Titan depuis l'été 2004 (Figure 1-5) et en particulier celles de la sonde Huygens lors de sa descente dans l'atmosphère de Titan en janvier 2005.

Chapitre 2 : Chimie atmosphérique de Titan. Représentativité des expériences de laboratoire.

"J'éprouve l'émotion la plus forte devant le mystère de la vie. Ce sentiment fonde le beau et le vrai, il suscite l'art et la science. Si quelqu'un ne connaît pas cette sensation ou ne peut plus ressentir étonnement ou surprise, il est un mort vivant et ses yeux sont désormais aveugles."

A. Einstein, Comment je vois le monde

L'étude de la chimie planétaire se base sur la complémentarité de 3 approches : observations (explorations *in situ* par envoi de sondes et télédétection), expériences de laboratoire et modélisation théorique. La simulation expérimentale est un outil de production essentiel qui permet de reproduire la chimie d'une atmosphère et de l'étudier «*in situ* ». Dans le cadre de l'étude de Titan, l'intérêt principal est de fournir des informations concernant les tholins, analogues des aérosols formés sur le satellite. Encore faut-il qu'ils en soient représentatifs.

A travers cette complémentarité, ce chapitre présente la chimie atmosphérique de Titan. L'accent est mis sur les processus de formation des aérosols proposés par les modèles et les résultats expérimentaux souvent difficiles à interpréter. Puis, le problème de la représentativité des conditions atmosphériques dans les expériences de laboratoire est discuté. Les questions soulevées servent alors de problématique à ce travail dont les axes sont présentés à la fin du chapitre.

2.1. Observation – modélisation – expériences de laboratoires

Jusqu'à présent, les différentes observations de Titan ont permis de détecter 19 composés, présentés dans le Tableau 2-1. En exceptant les composés majoritaires (N_2 , CH_4 et H_2), ils se répartissent en trois familles : les hydrocarbures, les nitriles et les composés oxygénés. Ces composés sont formés à partir de particules énergétiques arrivant dans l'atmosphère (présentés à la section 2.2.) qui réagissent avec N_2 et CH_4 . Les profils de température et de pression observés définissent différentes couches atmosphériques : une troposphère de 0 à 40 km d'altitude où la température décroît de 95 à 75K, une stratosphère jusqu'à 300 km avec une augmentation de la température jusqu'à 180K, puis une mésosphère et une thermosphère (Figure 1-1 page 19).

Composés	Instrument	Altitude (km) ^(*)	Abondance	Référence
N ₂	Radio occultation / Voyager UVS	0-200 / 1000	0.85 – 0.98	Lindal <i>et al.</i> (1983), [78] Broadfoot (1981), [13]
Ar (non détecté)	Voyager IRIS / Voyager UVS	0-300 / 1300	< 6x10 ⁻²	Lellouch <i>et al.</i> (1989), [75] Courtin <i>et al.</i> (1995), [26] Samuelson <i>et al.</i> (1997), [131]
CH ₄	Voyager IRIS	0-300	4.5x10 ⁻² – 8.5x10 ⁻²	Lellouch <i>et al.</i> (1989), [75]
	Voyager IRIS	St	5x10 ⁻³ – 3.4x10 ⁻²	Courtin <i>et al.</i> (1995), [26]
	Voyager UVS	1100	5x10 ⁻² – 11x10 ⁻²	Samuelson <i>et al.</i> (1997), [131]
CH ₃ D	Voyager IRIS	St (Eq)	0.5x10 ⁻⁵ – 1.8x10 ⁻⁵	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	4.8x10 ⁻⁶ – 9.6x10 ⁻⁶	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
H ₂	Voyager IRIS	0-300	6x10 ⁻⁴ – 1.4x10 ⁻³	Samuelson <i>et al.</i> (1997), [131]
C ₂ H ₂	Voyager IRIS	130 (Eq)	1.65x10 ⁻⁶ – 3.85x10 ⁻⁶	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	5.0x10 ⁻⁶ – 6.0x10 ⁻⁶	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
	Voyager UVS	700	10 ⁻³ – 2.2x10 ⁻²	Samuelson <i>et al.</i> (1997), [131]
C ₂ H ₄	Voyager IRIS	185 (Eq)	0.7x10 ⁻⁷ – 2.0x10 ⁻⁷	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	0.9x10 ⁻⁷ – 1.5x10 ⁻⁷	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₂ H ₆	Voyager IRIS	130 (Eq)	0.7x10 ⁻⁵ – 2.1x10 ⁻⁵	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	1.2x10 ⁻⁵ – 2.8x10 ⁻⁵	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₃ H ₄ (propyne)	Voyager IRIS	80 (Eq)	4.0x10 ⁻⁹ – 8.5x10 ⁻⁹	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	Voyager IRIS	St (NP)	1.7x10 ⁻⁸	Coustenis <i>et al.</i> (1991), [29]
	ISO	St	0.8x10 ⁻⁸ – 1.6x10 ⁻⁸	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₃ H ₄ (allène)	ISO	St	< 2.0x10 ⁻⁹	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₃ H ₈	Voyager IRIS	110 (Eq)	3.0x10 ⁻⁷ – 1.1x10 ⁻⁶	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	1.0x10 ⁻⁷ – 3.0x10 ⁻⁷	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₄ H ₂	Voyager IRIS	100 (Eq)	0.8x10 ⁻⁹ – 2.2x10 ⁻⁹	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	1.5x10 ⁻⁹ – 2.5x10 ⁻⁹	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
C ₆ H ₆ (benzène)	ISO	St	1.0x10 ⁻¹⁰ – 7.0x10 ⁻¹⁰	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
HCN	Voyager IRIS	110 (Eq)	1.05x10 ⁻⁷ – 2.45x10 ⁻⁷	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	Voyager IRIS	170 (NP)	4x10 ⁻⁷	Coustenis <i>et al.</i> (1991), [29]
	ISO	St	2.5x10 ⁻⁷ – 3.5x10 ⁻⁷	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
HC ₃ N	Voyager IRIS	110 (Eq)	< 1.5x10 ⁻⁹	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	Voyager IRIS	170 (NP)	8.4x10 ⁻⁸	Coustenis <i>et al.</i> (1991), [29]
	ISO	St	1.5x10 ⁻¹⁰ – 8.5x10 ⁻¹⁰	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
CH ₃ CN	IRAM	180	1.5x10 ⁻⁹	Bézard <i>et al.</i> (1993), [8]
	IRAM	320	1x10 ⁻⁸	Bézard <i>et al.</i> (1993), [8]
C ₂ N ₂	Voyager IRIS	170 (Eq)	< 1.5x10 ⁻⁹	Coustenis and Bézard (1995), [28]
C ₄ N ₂	Voyager IRIS		Phase solide	Khanna <i>et al.</i> (1987), [60]
CO	VLT	Tr	2.2x10 ⁻⁵ – 4.2x10 ⁻⁵	Lellouch <i>et al.</i> (2003), [76]
	OVRO	St	3x10 ⁻⁵ – 1.8x10 ⁻⁴	Paubert <i>et al.</i> (1984), [109]
	OVRO	St	4x10 ⁻⁵ – 6.4x10 ⁻⁵	Gurwell and Muhleman (2000), [48]
	IRAM / GCMT	St	3.3x10 ⁻⁶ – 3.9x10 ⁻⁵	Hidayat <i>et al.</i> (1998), [51]
CO ₂	Voyager IRIS	110 (Eq)	0.9x10 ⁻⁸ – 1.8x10 ⁻⁸	Coustenis and Bézard (1995), [28]
	ISO	St	1.8x10 ⁻⁸ – 2.2x10 ⁻⁸	Coustenis <i>et al.</i> (2003), [32]
H ₂ O	ISO	400	8x10 ⁻⁹	Coustenis <i>et al.</i> (1998), [31]

Tableau 2-1 : Abondances des composés détectés ou supposés présents sur Titan.

(*) : St : Stratosphère ; Tr : Troposphère ; NP : Pole Nord ; Eq : Equateur

A partir de toutes ces observations, les modélisateurs ont établi des modèles chimiques pour expliquer les mécanismes de formation des différents composés. La chimie de la haute atmosphère (thermosphère et mésosphère) et la chimie stratosphérique sont décrits dans ce chapitre en détail (sections 2.3. et 2.4.), les aérosols étant formés à ces altitudes.

Après l'expérience de Miller (1955), [92]¹¹, les simulations expérimentales d'atmosphères planétaires se sont développées (notamment les atmosphères joviennes NH_3/CH_4 , Sagan and Miller (1960), [127]; Woeller and Ponnampertuma (1969), [157]; Ferris and Chen (1975), [39]; Stribling and Miller (1987), [142]) afin de comparer les différentes possibilités de synthèse organique atmosphérique, toujours en vue notamment d'expliquer l'émergence de la vie sur Terre et sur d'autres planètes.

C'est en 1981 avec la mission Voyager 1, que l'on franchit réellement un saut quantitatif dans la connaissance de l'atmosphère de Titan : détermination des profils de température et de pression, composition atmosphérique avec la confirmation des espèces hydrocarbonées (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) et la découverte de composés azotés, notamment HCN , C_2N_2 et HC_3N . En 1982, Raulin *et al.* (1982), [121] ont étudié les expériences partant d'un mélange N_2/CH_4 (mélange favorable à l'apparition de composés organiques). Ils montrent que les composés organiques gazeux produits dans ces simulations ont été identifiés par IRIS¹² dans l'atmosphère de Titan (Hanel (1981), [49]; Kunde *et al.* (1981), [66]; Maguire *et al.* (1981), [87]). Ils soulignent ainsi que les simulations partant d'atmosphères réductrices N_2/CH_4 devaient être réexaminées du point de vue de Titan et qu'il serait intéressant de considérer les expérimentations comme complémentaires des approches théoriques.

¹¹ Voir chapitre précédent.

¹² spectromètre infrarouge embarqué à bord de la mission Voyager 1

source d'énergie	référence	énergie	% moléculaire gaz	débit continu de gaz	pression (mbar)	température (K)	analyse des produits gazeux	analyse des produits solides	composition atomique des solides				
			N ₂	CH ₄					C	H	N	C/N	C/H
électrons	Sanchez et al. (66)	arc	81,5	18,5	non	1000	GC	non					
	Gupta et al. (81)	arc	98,7	1,3	non	750	IR / GCMS	IR					
	Mourey (82) ; Bossard et al. (83)	arc	67	33	non	200	IR / GC	non					
	Sagan et al. (84)	DC	90	10	oui	0,2	non	pyrolyse / hydrolyse	29,43	47,39	15,5	1,90	0,62
	Khare et al. (84)	DC	90	10	oui	0,2	non	propriétés optiques					
	Khare et al. (86)	DC	90	10	oui	0,2	non	hydrolyse					
	Scattergood et al. (89)	arc	90	10	non	1000	GC	non					
	Thompson et al. (91)	DC	90	10	oui	17	GCMS	non					
	Thompson et al. (91)	DC	90	10	oui	0,24	GCMS	non					
	Mc Donald et al. (94)	RF	99,9	0,1	oui	1,3	non	analyse élémentaire / IR / hydrolyse				0,75	0,60
	Mc Donald et al. (94)	RF	90	10	oui	2,6	non	analyse élémentaire / IR / hydrolyse				1,50	0,60
	de Vanssay et al. (95)	arc	90	10	non	900	GCMS	non					
	Coll et al. (95)	arc	90	10	non	900	GCMS	analyse élémentaire				10,50	1,06
	Mc Kay (96)	arc	90	10	oui	1150	non	analyse élémentaire / solubilité / propriétés optiques	43,14	43,14	8,41	5,13	1,00
	Coll (97)	DC	98	2	oui	2	GCMS	analyse élémentaire / solubilité / propriétés optiques				1,84	0,69
	Coll et al. (99)	DC	98	2	oui	2	GCMS	analyse élémentaire / solubilité / propriétés optiques				2,82	0,80
décharges corona	Khare et al. (02)	RF	90	10	non	71		IR					
	Ramirez et al. (02)	DC	98	2	oui	1	non	propriétés optiques					
	Bernard et al. (02)	DC	98	2	oui	0,6 - 4	non	analyse élémentaire	var	var	var	1,41 - 3,67	0,68 - 0,80
	Bernard et al. (03)	DC	98	2	oui	2	GCMS / IR	non					
	Imanaka et al. (04)	RF	90	10	oui	0,13 - 23	GCMS / IR	analyse élémentaire / GCMS / UV-Vis / IR	var	var	var	1,45 - 2,76	0,73 - 0,80
	Toupance et al. (75)		var	var	oui	27	IR / GCMS	non					
	Navarro-Gonzalez and Ramirez (97)		88	10	non	666	IR / GCMS	non					
	Balestic (74)	e- 17 MeV	50	50		950	oui						
	Scattergood et al. (75)	H+ 2,5 MeV	50	50	non	800	MS	GCMS					
	Scattergood and Owen (77)	H+ 3,5 MeV	50	50	non	1000	IR / GCMS	UV-vis / IR					
Hautes énergies	Gupta et al. (81)	H+ 1,5 MeV	96,2	3,8	non	2	GCMS	non					
	Gupta et al. (81)	γ	98,6	1,4	non	710	IR / GCMS	non					
	Gupta et al. (81)	e- 10 MeV	x	x	non	700	IR / GCMS	non					
	Borucki et al. (88)	LIP 105 nm	97	3	non	1013	IR / GC	non					
	Scattergood et al. (89)	LIP 106 nm	90	10	non	---	GC	non					
hv	Dodonova (66)	125-170nm	50	50	non	6-260	MS	non					
	Gupta et al. (81)	100-200nm	99	1	non	505	LGC / MS	non					

Tableau 2-2 : simulations expérimentales partant d'un mélange N₂/CH₄. Elles sont classées par source d'énergie utilisée et par ordre chronologique. Notation : arc (arc électrique) ; DC (décharge à courant continu) ; RF (décharge Radio fréquence) ; LIF (Fluorescence induite par Laser) ; var (variable) ; CG (chromatographie gaz) ; IR (Spectrométrie infrarouge) ; MS (spectrométrie de masse) ; GCMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)

Les simulations partant d'un mélange gazeux N_2/CH_4 ont été nombreuses. Elles sont présentées dans le Tableau 2-2 et classées par source d'énergie utilisée. Les paramètres expérimentaux (pression, composition initiale du mélange gazeux, température, fonctionnement à débit régulé ou en enceinte fermée...) sont différents selon les expériences ce qui entraîne une diversité dans les analyses des phases gazeuses et solides et par conséquent, une interrogation sur la représentativité de ce type d'expérience. Pour bien comprendre cette problématique, les résultats expérimentaux sont comparés aux observations et à la prévision des modèles¹³ dans les paragraphes suivants.

2.2. Sources énergétiques arrivant dans l'atmosphère de Titan

Le Soleil est un plasma, c'est à dire une boule de gaz ionisé. Les travaux de Hoffmeister puis de Biermann entre 1940 et 1955 basés sur l'étude des queues des comètes mirent en évidence l'existence d'un flux permanent de particules provenant du Soleil, que l'on appelle le vent solaire.

Saturne possède un champ magnétique intense qui agit sur les particules chargées du vent solaire et génère des lignes de courant. Une magnétosphère est créée : c'est un espace situé autour de la planète qui constitue un obstacle à ces particules en les déviant. Par ailleurs, existe dans cette magnétosphère un plasma planétaire, générant des électrons magnétosphériques.

Titan a la particularité lors de sa révolution autour de Saturne d'être périodiquement en dehors de cette magnétosphère. Ainsi, à l'extérieur de celle-ci, l'atmosphère de Titan se trouve bombardée par les particules du vent solaire très énergétiques (protons, électrons). Lorsqu'elle est à l'intérieur, l'atmosphère reçoit les particules de la magnétosphère. Ces bombardements ionisent les espèces neutres de l'atmosphère de Titan en formant des ions tels que N^+ , N_2^+ , H^+ , H_2CN^+ . Une ionosphère est ainsi créée (Nagy and Cravens (1998), [99]). Elle est située au-dessus de 600 km d'altitude environ. De plus, les rayons cosmiques pénètrent en profondeur dans l'atmosphère de Titan et engendrent une ionisation dans les basses couches de l'atmosphère, en dessous de 100 km d'altitude (Capone *et al.* (1976), [19]).

¹³ Pour plus de clarté dans la description des schémas chimiques, la Figure 2-2 en page 47 indique d'une manière simplifiée la chimie de la haute atmosphère (thermosphère / mésosphère) et la Figure 2-3 en page 49, celle de la stratosphère.

Une autre source d'ionisation existe, elle, en permanence sur la face éclairée de Titan : il s'agit du rayonnement photonique d'origine solaire (UV lointain¹⁴) qui est capable d'ioniser les molécules de l'atmosphère de Titan.

En plus des rayonnements dans l'UV lointain, le soleil fournit des photons dans l'UV moyen¹⁵, qui sont capables de dissocier le méthane¹⁶ dans la stratosphère ainsi que d'autres espèces présentes. Il est possible aussi que des orages aient lieu dans la troposphère (Navarro-Gonzalez *et al.* (2001), [102]) et puissent alors aussi engendrer des réactions chimiques additionnelles. Ces dépôts d'énergie se déroulent à des altitudes différentes et sont portés sur la Figure 2-1.

¹⁴ Rayonnement de courte longueur d'onde (entre 50 et 200 nm environ), donc très énergétique

¹⁵ Rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 et 320 nm.

¹⁶ par des processus photocatalytiques avec comme catalyseur des composés acétyléniques (voir section 2.4.a.a).

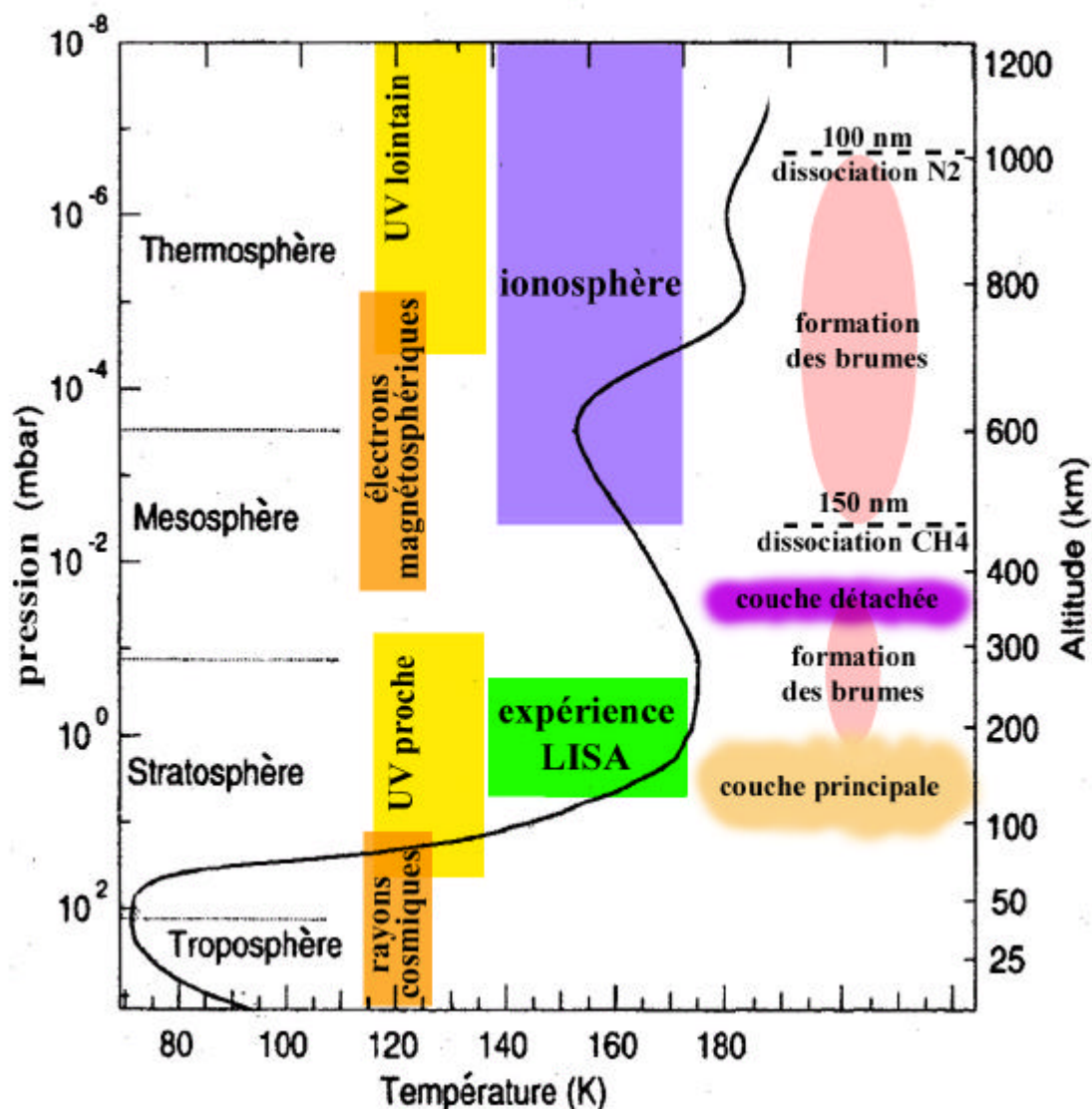


Figure 2-1 : Profils de température et de pression sur lesquels sont représentés le dépôt d'énergie par les électrons magnétosphériques, les rayons cosmiques, le rayonnement UV et l'ionosphère. Les pointillés indiquent les limites de dissociation de l'azote moléculaire et le méthane (c'est à dire qu'en dessous de ces limites, ces molécules ne sont plus dissociées). Les zones de production de brumes ainsi que les deux couches d'aérosols observées sont présentées à droite du schéma. Le domaine d'altitude simulé dans le cas de l'expérience développée au LISA est indiqué. (adapté de Sagan *et al.* (1992), [129])

2.3. La chimie de la haute atmosphère

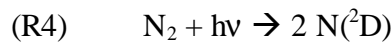
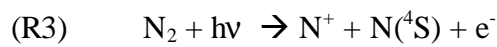
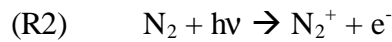
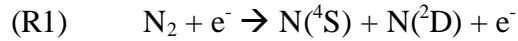
2.3.a. Modèles théoriques

La chimie de la haute atmosphère (au dessus de 400 km environ) est générée par les électrons provenant de la magnétosphère de Saturne et des rayons UV énergétiques (et dans une moindre mesure des photoélectrons produits par ces radiations). Partant de N_2 et CH_4 , des espèces

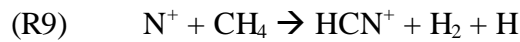
ioniques sont formées avec une densité maximale autour de 1200 km (Ip (1990), [55]; Banaszkiewicz *et al.* (2000), [5]).

2.3.a.a Dissociations de l'azote et du méthane

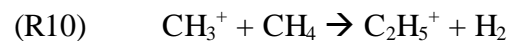
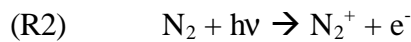
L'azote moléculaire est dissocié ou ionisé par le bombardement électronique et les rayons UV énergétiques¹⁷ :



Puis, les ions N_2^+ et N^+ générés par les réactions précédentes réagissent avec le méthane pour former des ions carbonés et le radical imidogène (NH) :



La majorité des modèles ionosphériques (Atreya (1986), [3]; Strobel (1985), [143]; Keller *et al.* (1992), [59]; Ip (1990), [55]) prédisent que $HCNH^+$ (aussi noté H_2CN^+) est l'ion majoritaire. Sa voie principale de formation serait :



¹⁷ $N(^4S)$: atome d'azote dans son état électronique fondamental noté 4S
 $N(^2D)$: atome d'azote dans un état électronique excité noté 2D

La principale voie de destruction de cet ion est une recombinaison électronique (Keller *et al.* (1998), [58]) formant l'acide cyanhydrique HCN qui jouerait un rôle important dans les processus de formation des aérosols (voir section 2.3.c.) :



Le méthane est photodissocié suivant 2 schémas chimiques proposés par Mordaunt *et al.* (1993), [93] :

Schéma 1 :

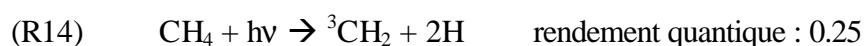
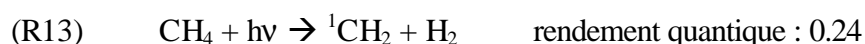
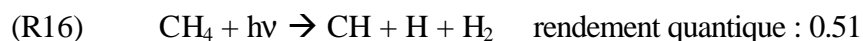
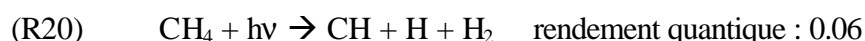
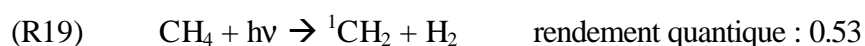


Schéma 2 :



Un troisième schéma a été proposé par Smith and Raulin (1999), [139] :

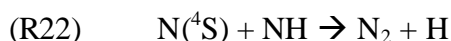
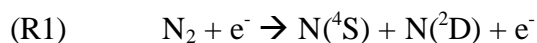
Schéma 3 :



Or, en reprenant les divers schémas réactionnels de photolyse du méthane ((R13) à (R20)), Lebonnois *et al.* (2001), [72] montrent que quels que soient les schémas envisagés et les rapports de branchement, les résultats concernant l'abondance des espèces formées dans l'atmosphère sont à peu près similaires. Cependant, nous noterons que le radical CH, prédit dans le schéma 2 et à plus faible rendement dans le schéma 3, n'est pas prévu par la suite comme une espèce importante au sein de la chimie atmosphérique de Titan. Nous verrons dans ce travail (chapitre 5) que cette hypothèse pourrait être remise en question.

Par ailleurs, les atomes d'azote excités réagissent avec le méthane pour former les radicaux NH qui vont participer à un schéma réactionnel de transformation du méthane en radical méthyle (CH_3) :

Schéma 4 :

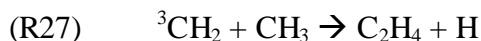
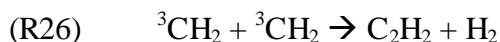
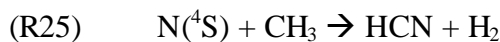
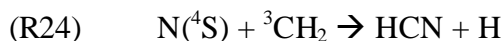


D'où le bilan :



2.3.a.b Formation des molécules gazeuses

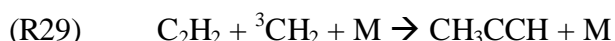
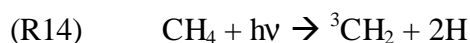
Trois molécules sont majoritairement formées à partir des radicaux CH_x ($x=1,2,3$) provenant de la photodissociation du méthane ((R13) à (R20)) et des produits de dissociation de l'azote ((R1) à (R4)) : l'acide cyanhydrique (HCN), l'acétylène (C_2H_2) et l'éthylène (C_2H_4) :



Mais au-dessus de 650 km, C_2H_4 est photodissocié pour former l'acétylène :



Le methylacétylène ou propyne (CH_3CCH) est formé dans la basse ionosphère selon le schéma suivant :



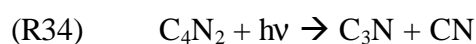
L'acide cyanhydrique (HCN) est photodissocié pour former le radical cyanogène CN qui va jouer un rôle important dans la formation des composés azotés :



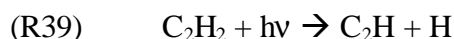
L'acétylène réagit avec l'azote atomique à l'état excité pour former l'éthanedinitrile, appelé à tort cyanogène (C_2N_2) et le butynedinitrile (C_4N_2) :



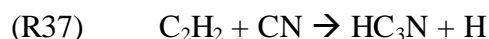
Puis C_4N_2 produit par photolyse le cyanoacétylène (HC_3N) :



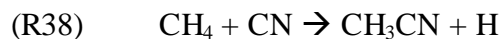
HC_3N peut aussi être formé à partir de C_2H_2 et HCN :



Enfin, Lara *et al.* (1996), [67] propose l'étape suivante dans la formation de HC_3N :



L'acétonitrile (CH_3CN) a été étudié dans les modèles de Toubanc *et al.* (1995), [148] et Lara *et al.* (1996), [67], sa détection étant réalisée en 1993 par Bezard *et al.* (1993), [8]. Sa formation dans la haute atmosphère serait une réaction entre le méthane et le radical CN ¹⁸:



2.3.b. Expériences de laboratoires avec des hautes énergies

Les expériences utilisant les particules de haute énergie et se déroulant à haute pression (> 100 mbar) sont représentatives des conditions troposphériques alors que les simulations à des pressions inférieures au millibar simulent des impacts ayant lieu dans la haute atmosphère.

¹⁸ Il est à noter que toutes les réactions du type $RH + CN \rightarrow RCN + H$ sont en compétition avec les réactions, plus favorables, de capture de H : $RH + CN \rightarrow R + HCN$

Une seule simulation utilisant des hautes énergies s'est déroulée à une pression faible (2 mbar) avec un bombardement de protons (Gupta *et al.* (1981), [47]). La phase gazeuse résultante contient C_2H_2 , C_3H_4 , C_2H_4 , C_4H_2 , HCN, HC_3N et CH_3CN . Tous les composés prévus dans la haute atmosphère de Titan (Figure 2-2) sont présents dans cette simulation. Ceci prouverait un bon couplage entre expérimentation et modélisation. De plus, d'autres espèces trouvées dans la simulation mais ni prévues par les modèles ni détectées par les observations pourraient être présentes en quantité plus faible sur Titan. Il faut cependant être prudent sur l'interprétation de ces résultats, la pression expérimentale étant supérieure au moins d'un facteur 10^3 par rapport à la pression dans la haute atmosphère.

2.3.c. Formation des brumes de la haute atmosphère

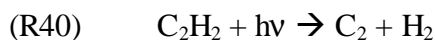
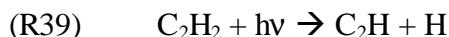
Trois couches d'aérosols ont été observées sur Titan :

- Une couche dite principale dans la stratosphère (entre 100 et 200 km) avec une zone de formation comprise entre 200 et 360 km (Morrison (1982), [94]; Hunten *et al.* (1984), [52]);
- Deux autres couches dans la haute atmosphère, l'une entre 300 et 400 km, l'autre vers 760 km (Smith *et al.* (1982), [138]) avec une zone de formation située entre 500 et 1000 km. Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser à ces dernières.

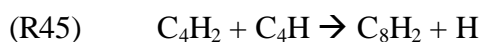
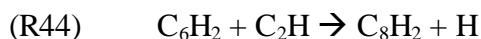
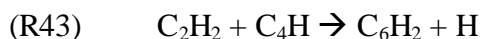
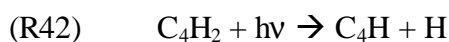
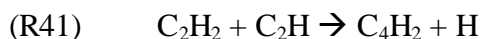
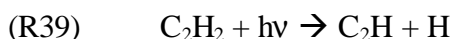
Deux principaux modèles microphysiques existent. Le premier se base sur des aérosols formés par des particules sphériques submicroniques (Toon *et al.* (1992), [147]; McKay *et al.* (1989), [91]). Mais ce modèle ne permet pas d'expliquer les observations a priori contradictoires de Voyager et Pionner qui indiquaient des rayons de 0,2 à 0,5 μm pour le premier et de 0,1 μm pour le deuxième. Afin de concilier ces deux observations, une structure fractale a été proposée (West and Smith (1991), [155]; Cabane *et al.* (1993), [17]; Rannou *et al.* (1993), [117]) : les aérosols sont constitués par un agrégat de 0,14 μm de rayon composé d'une dizaine de particules sphériques de rayon 0,06 μm . Basés sur ce modèle, Cabane and Chassefière (1995), [16] proposent que ces brumes soient composées de polyynes et d'oligomères contenant de l'azote.

Les polyynes seraient formés selon le schéma suivant :

C_2H_2 est photodissocié au-dessus de 250 km pour former les radicaux C_2H et C_2 :



Puis, par réaction avec le radical C_2H , l'acétylène forme le diacétylène (C_4H_2) qui à son tour produit le triacétylène (C_6H_2) et ainsi de suite :



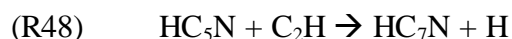
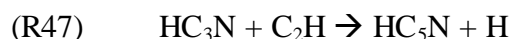
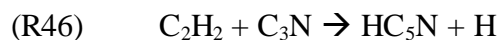
...

Les composés suivants ($C_{10}H_2$, $C_{12}H_2$...) sont considérés comme des "suies". Nous avons ainsi une réaction en chaîne à partir de l'acétylène engendrant la formation des polyynes ($C_{2n}H_2$). Ces composés seraient à l'origine de la formation des brumes sur Titan au-dessus de 600 km (Allen *et al.* (1980), [2]; Lara *et al.* (1999), [68])¹⁹.

Cette formation possible de polyynes dans la haute atmosphère n'est pas confirmée explicitement par les expériences de laboratoire. Scattergood and Owen (1977), [134] ont produit deux types de tholins par bombardement de protons d'énergie 3,5 MeV : les uns partant d'un mélange N_2/CH_4 et les autres d'un mélange CH_4/H_2 . Les "tholins CH_4/H_2 " sont incolores et absorbent dans l'UV seulement, conformément à l'absorption des aérosols de la haute atmosphère. Cependant, l'absence de structure fine dans l'UV pour les tholins CH_4/H_2 implique une complexité des produits formés. De plus, un spectre IR des tholins formés montrent la présence de groupements $-CH_3$ et $-CH_2$. Alors, si des polyynes sont inclus dans les tholins, ils ne seraient pas les seuls composés.

¹⁹ En dessous de cette altitude, les radicaux C_2H participant à la formation des polyynes ne réagissent plus avec C_2H_2 mais principalement avec CH_4 (voir section 2.4.a.).

Tout comme les polyynes ($C_{2n}H_2$), il existerait un processus de formation de cyanopolyynes ($HC_{(2n+1)}N$) (Lebonnois *et al.* (2002), [71]) qui pourraient engendrer la formation d'aérosols :



...

Cela suggère, tout comme les polyynes sont produits à partir de C_2H_2 , que la formation des cyanopolyynes serait issue de HCN et C_2H_2 .

L'expérience de Scattergood and Owen (1977), [134] indique une absorption dans le visible jusqu'à 450 nm des "tholins N_2/CH_4 ", contrairement aux « tholins CH_4/H_2 », invisibles. Cette absorption est due à la présence d'azote dans les produits solides. Les brumes de la haute atmosphère étant invisibles, ce résultat n'est pas un argument favorable à la présence de composés azotés dans ces aérosols.

Les seules simulations expérimentales ayant étudié la phase solide formée sont celles utilisant une décharge électrique (hormis l'expérience de Scattergood and Owen (1977), [134])²⁰. Les pressions utilisées (entre 0,13 et 1000 mbar) ne peuvent être en aucun cas représentatives de celles de la haute atmosphère (pression inférieure à 10^{-2} mbar). Ces simulations sont alors décrites dans le paragraphe suivant portant sur la stratosphère.

²⁰ L'intérêt de ce type de simulation est présenté en section 2.4.c.

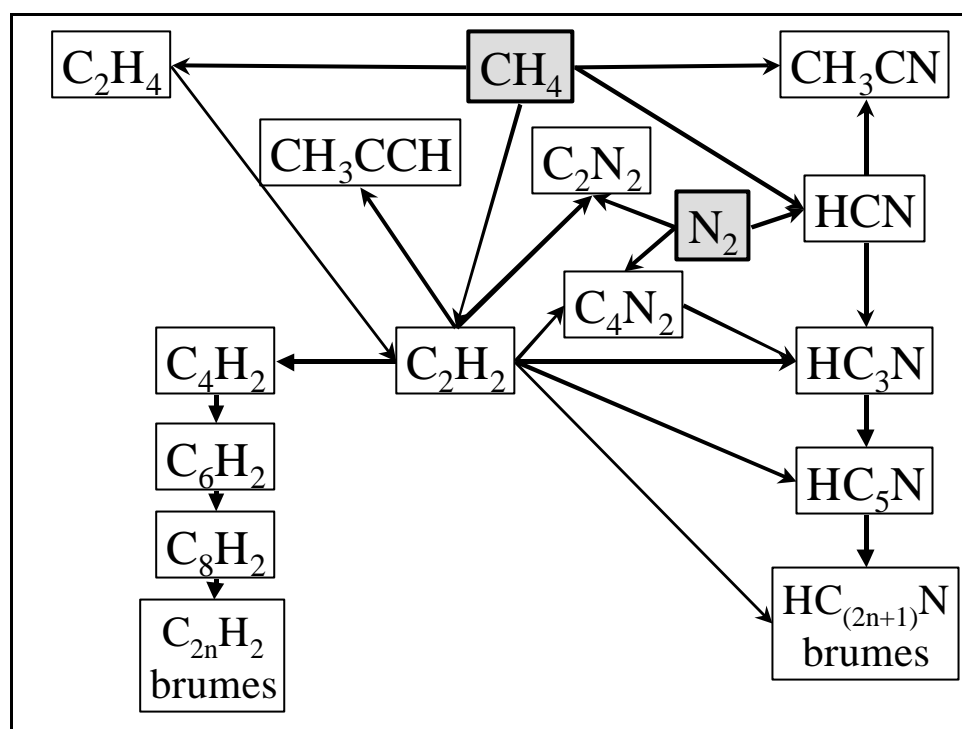


Figure 2-2 : schéma simplifié de la chimie de la haute atmosphère de Titan.

Pour résumer, la chimie de la haute atmosphère de Titan a pour base la dissociation de N_2 par les particules de haute énergie et la photodissociation de CH_4 par les UV de longueur d'onde inférieure à 150 nm. Les produits principaux sont C_2H_2 et HCN et une formation possible de polyynes ($C_{2n}H_2$) et de cyanopolyynes ($HC_{2n+1}N$) qui seraient à l'origine des brumes de la haute atmosphère.

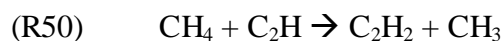
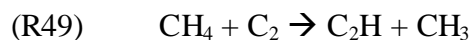
2.4. La chimie de la mésosphère et la stratosphère

2.4.a. Modèles théoriques

2.4.a.a Hydrocarbures

En dessous de 500 km, de nouvelles réactions chimiques apparaissent, les rayons UV de longueur d'onde inférieures à 150 nm étant bloqués par l'acétylène et le méthane.

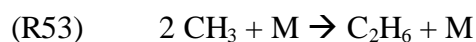
Le méthane n'est plus photolysé mais réagit avec les produits de photodissociation de l'acétylène. Cela entraîne la dissociation photocatalytique du méthane par l'acétylène (Yung *et al.* (1984), [158]; Okabe (1981), [104]):



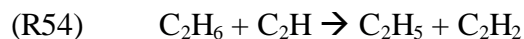
D'où les bilans ((R39)+ (R50)) et ((R40)+ (R49)+ (R50)) :



A ces altitudes, l'éthane est formé en recombinant 2 radicaux méthyle (CH_3) à l'aide d'un troisième corps :



L'éthane n'est pas photolysé car il est protégé par le méthane qui absorbe en dessous de 150 nm mais il réagit avec les radicaux C_2H provenant de la photolyse de C_2H_2 (R39) :



Le propane quant à lui est formé à partir des radicaux éthyle (C_2H_5) et méthyle (CH_3) :



Lara *et al.* (1996), [67] propose un mécanisme possible de formation de l'acétonitrile faisant intervenir l'éthane :

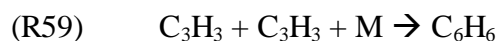
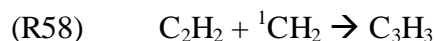


Sa destruction serait due uniquement à la photodissociation :



2.4.a.b Formation des HAPs

Le benzène (C_6H_6) a été identifié par Coustenis *et al.* (2003), [32] dans la haute stratosphère. Sa formation serait principalement due à la recombinaison des radicaux propargyl (C_3H_3) selon de schéma suivant (Wilson *et al.* (2003), [156]) :



Le benzène pourrait par la suite produire des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), qui engendreraient la formation des aérosols stratosphériques de Titan.

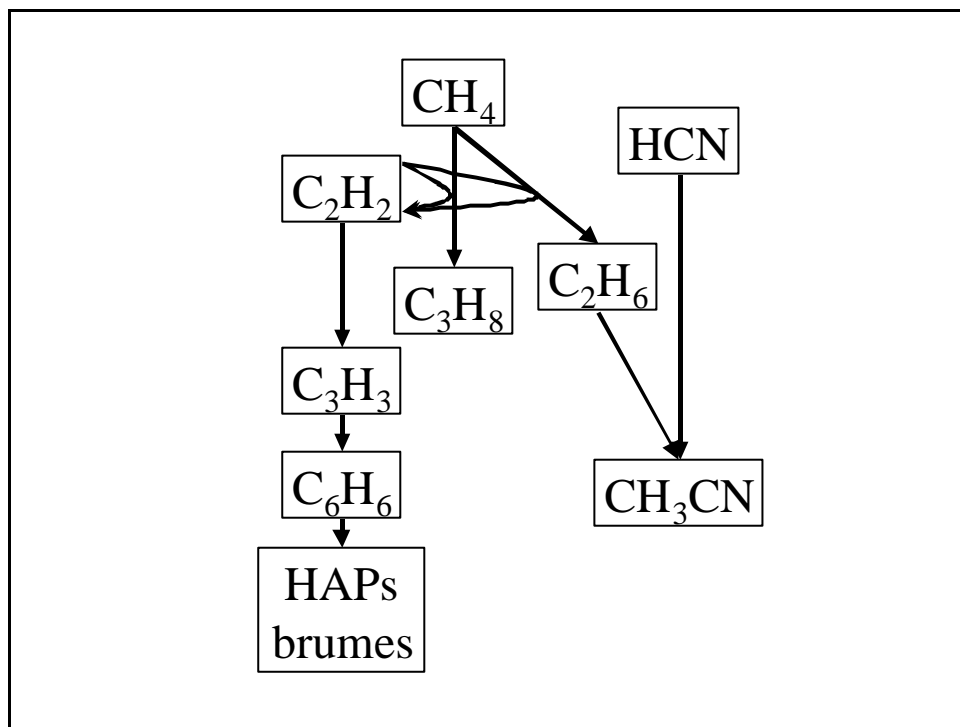


Figure 2-3 : schéma simplifié des réactions ayant lieu uniquement dans la stratosphère de Titan.

Les HAPs ont été observés dans plusieurs simulations expérimentales. Coll *et al.* (1999a), [23] ont étudié les tholins formés à partir de 2% de CH_4 dans N_2 par plasma froid. Le benzène a été détecté par GC-MS ainsi que des composés aromatiques carbonés et azotés dans la phase solide. Cependant, la technique de détection étant destructive (le détecteur du spectromètre de masse est une trappe ionique), il se peut que des composés formés dans la trappe se recombinent pour former d'autres produits. C'est le cas par exemple de HC_3N qui polymérise dans la trappe ionique pour

former HC_5N . Si les spectres de masses sont connus, une étude systématique doit être réalisée pour déterminer les temps d'élution de chaque composé. Or, cette étude est quasiment impossible à réaliser, les composés étudiés n'étant pas forcément disponibles en échantillon standard, et le nombre important (plus de 100) de produits formés entraîne une contrainte en temps de travail. Sagan *et al.* (1993), [126] ont détecté la présence de HAPs de 2 à 4 cycles dans des tholins formés par décharge électrique de N_2/CH_4 (90/10) par une technique non destructive (fluorescence UV). Ils prédisent que ces HAPs pourraient contribuer à la formation de la couche détachée des brumes, leur condensation pouvant s'effectuer au-dessus de ce niveau. Imanaka *et al.* (2004), [54] ont aussi détecté, par une méthode non destructive, des HAPs ainsi que des composés aromatiques azotés avec une diminution de la production de ces espèces aromatiques avec la pression.

Pour résumer, la chimie stratosphérique a pour origine les photodissociations de C_2H_2 et HCN (formés dans la haute atmosphère) par les rayons UV proches, et non les dissociations du méthane et de l'azote moléculaire. Ce point important va se révéler problématique dans la représentativité des conditions stratosphériques par les simulations expérimentales, comme nous allons le voir.

2.4.b. Simulations par rayonnement UV

Toutes les simulations partant d'un mélange N_2/CH_4 basées sur le rayonnement UV (de longueur d'onde supérieure à 100 nm) n'ont pas montré la moindre trace de composés azotés, hormis celle de Dodonova (1966), [38]. Elle a détecté HCN en partant d'un rayonnement UV entre 125 et 170 nm. Ce résultat est surprenant car l'azote moléculaire est dissocié par des photons de longueur d'onde inférieure à 100 nm. L'auteur explique cette formation par la photoactivation de N_2 et de son interaction avec les radicaux CH provenant de la photochimie du méthane. N'ayant pas été validé par d'autres expériences par la suite, nous ne tiendrons pas compte de ce résultat.

Il existe en fait un problème expérimental pour simuler la chimie stratosphérique. Comme nous l'avons vu plus haut, l'énergie est déposée à ces altitudes par des photons de longueur d'onde supérieure à 150 nm. Ces photons ne peuvent pas dissocier le méthane, et encore moins l'azote moléculaire. Il y a donc une impossibilité de simuler la chimie stratosphérique de Titan en partant d'un

mélange N_2/CH_4 avec un dépôt de photons UV. Il existe alors deux possibilités pour contourner ce problème : soit changer de mélange gazeux initial, soit changer la source énergétique.

Tran *et al.* (2003a), [151], en se basant sur les travaux de Clarke and Ferris (1995), [20] qui avaient étudié la photodissociation de HC_3N , ont introduit dans leur mélange initial une composition représentative de la stratosphère de Titan : N_2 , CH_4 , H_2 , HC_3N et des hydrocarbures (C_2H_2 , C_2H_4). Ainsi, aux longueurs d'onde utilisées, HC_3N est dissocié et ils ont observé la présence d'azote dans les tholins. Cependant, on peut s'interroger sur une telle simulation. Tout d'abord, seules 2 longueurs d'ondes sont utilisées (185 et 254 nm) et ne peuvent donc être représentatives de l'énergie solaire arrivant dans la stratosphère. Ensuite, la composition initiale du mélange gazeux n'est pas compatible avec les données observationnelles actuelles (abondance trop importante de C_2H_2 et HC_3N ; absence de HCN , molécule organique azotée principale dans la stratosphère²¹, environ 1000 fois plus abondante que HC_3N). Enfin, la pression dans le réacteur est de 933 mbar et ne peut être en aucun cas représentatif d'une chimie stratosphérique (entre 0,1 et 10 mbar), des réactions trimoléculaires étant favorisées dans cette gamme de haute pression. Ce travail même le prouve : la même expérience a été réalisée à 131 mbar et les résultats concernant les tholins formés sont très différents avec des écarts pouvant aller jusqu'à 30% sur les valeurs de réflectance.

Le second moyen pour simuler les conditions stratosphériques de Titan est de changer de source énergétique.

2.4.c. Simulations par décharge électrique

Les décharges électriques créent des électrons qui vont exciter, ioniser ou réagir avec des molécules. Ce type d'énergie ne présente aucun rapport avec les dépôts électroniques observés sur Titan. Les électrons magnétosphériques ont une énergie supérieure à 1000 eV tandis que les électrons créés dans les simulations ont une énergie de l'ordre de 10 eV. Or, ces expériences sont les plus nombreuses comparées aux autres énergies utilisées, cette technique ayant l'avantage de dissocier l'azote et ainsi d'impliquer la chimie de l'azote dans les simulations.

²¹ voir section 2.4.

Avant l'établissement de la composition atmosphérique majoritaire de Titan (1981), les simulations utilisaient des pourcentages initiaux de méthane dans l'azote très élevés, qui ne correspondaient pas à ceux observés par la suite sur Titan. L'équipe de Carl Sagan a été la première à vouloir reproduire les composés solides de l'atmosphère de Titan en ayant un mélange initial de 10% de CH_4 dans N_2 (Sagan *et al.* (1984), [125]). Cette composition était à l'époque en accord avec les premières observations de Titan. Par la suite, le pourcentage de méthane a été revu à la baisse et on l'estime actuellement à 2% dans la stratosphère. Cependant, les membres de cette équipe ont continué à produire des décharges dans 10% de CH_4 et on peut s'interroger sur la représentativité de ces simulations. Dans un récent travail, Imanaka *et al.* (2004), [54] explique le choix de 10% de CH_4 afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux de l'équipe 20 ans auparavant. Or, une étude de 1975 (Toupance *et al.* (1975), [149]), utilisant la décharge d'effluve basse pression, montre la variation de l'abondance des composés gazeux formés en fonction du pourcentage de CH_4 dans N_2 . On constate par exemple qu'entre 2 et 10% de CH_4 dans N_2 , l'abondance de HCN augmente d'un facteur 3. Or, HCN étant sûrement impliqué dans la formation des aérosols, il semble plus que nécessaire d'avoir une simulation représentant le plus fidèlement l'abondance de méthane aux altitudes considérées.

L'équipe du LISA à Créteil s'est alors penchée sur la représentativité des conditions atmosphériques de Titan. de Vanssay *et al.* (1995), [36] ont pour la première fois simulé l'atmosphère de Titan en plongeant le réacteur dans l'azote liquide afin de simuler les basses températures de Titan (environ 160K). Puis, Coll (1997), [21] a amélioré le dispositif expérimental avec une composition de 2% de CH_4 dans N_2 , une pression de l'ordre du millibar et un système à débit continu de gaz afin de ne pas générer de réactions secondaires dans le réacteur. Ce système à basse pression est appelé plasma froid, car les collisions électron-particule entraînant le chauffage du gaz sont très faibles. Cette expérience est actuellement la seule à détecter C_4N_2 (Coll *et al.* (1999b), [24]), alors qu'il a été observé sur Titan en phase condensée. La raison de cette difficulté à le détecter est son instabilité à température ambiante.

Afin de valider la représentativité de cette simulation, Coll (1997), [21] a démontré la représentation qualitative en détectant tous les composés gazeux observés sur Titan. Par ailleurs, l'aspect quantitatif a été abordé en comparant les fractions molaires de 10 composés sur Titan (Coll

et al. (1999a), [23]), celles déterminées expérimentalement et celles provenant de 2 modèles photochimiques (Yung *et al.* (1984), [158]; Toubanc *et al.* (1995), [148]), présentés sur la Figure 2-4. Le récent modèle de Lebonnois *et al.* (2001), [72] a été ajouté sur cette figure afin de montrer l'évolution des prédictions par les modèles (afin de ne pas surcharger la figure, les résultats du modèle de Lara *et al.* (1996), [67] n'ont pas été insérés).

Tout d'abord, les modèles sont en accord avec les observations concernant les fractions molaires de C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 et HCN. Par contre, des discordances existent entre les modèles et les observations pour C_3H_4 (propyne), C_4H_2 , HC_3N , C_2N_2 , et CH_3CN .

Ensuite, on constate que les produits primaires des processus photochimiques (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) sont sous-estimés dans la simulation, alors que les autres composés sont dans l'ordre de grandeur des observations (hormis C_4H_2 , un peu sous-estimé).

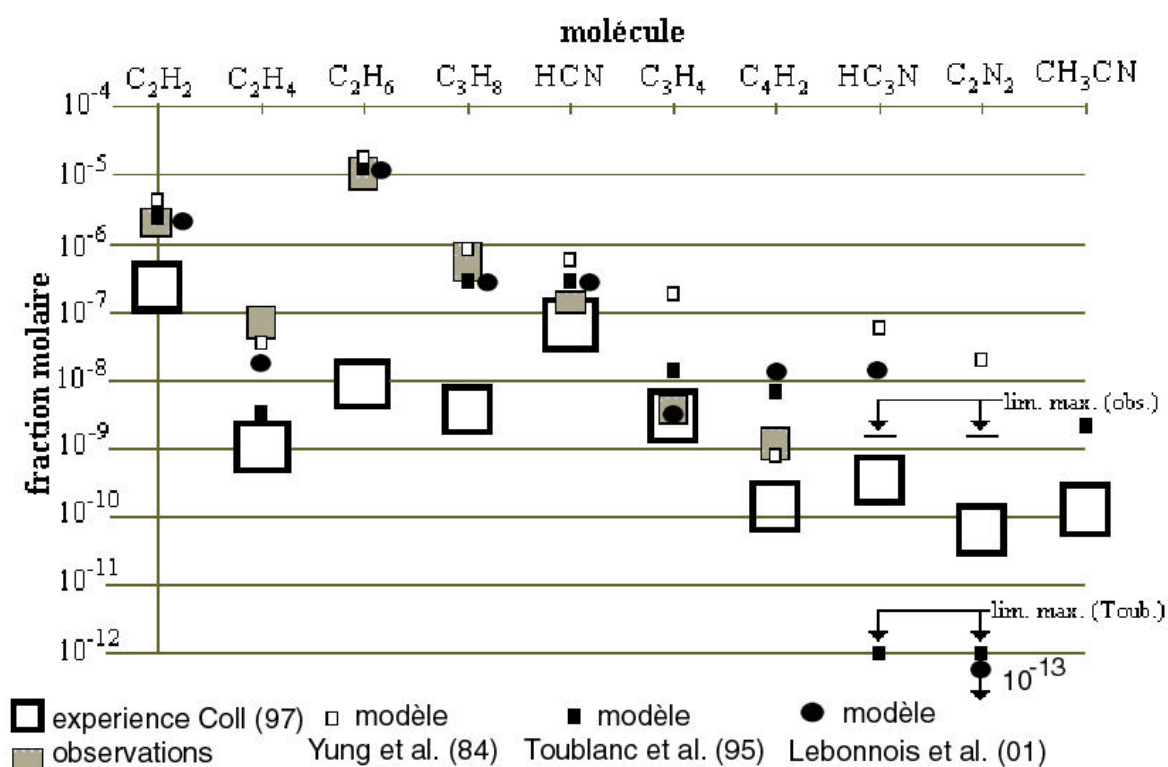


Figure 2-4 : comparaison des fractions molaires de 10 composés sur Titan : 1) extrapolées des résultats de Coll (1997), [21] 2) observées 3) prévues par 3 modèles chimiques. La hauteur des symboles pour "expérience" et "observations" correspond aux incertitudes sur ces valeurs.

Deux explications peuvent être données quant à ces différences entre les observations et nos expériences de laboratoire :

- La présence d'une fraction importante de H_2 dans nos simulations expérimentales peut entraîner la formation d'espèces saturées par réaction avec les hydrocarbures insaturés. Cette explication, peut être satisfaisante mais pas suffisante puisque le propane (C_3H_8), espèce saturée, est aussi sous estimé dans la simulation.
- L'ammoniac (NH_3), composé ni prédit par les modèles ni observé (pour le moment) sur Titan, a été détecté dans nos simulations en quantité notable (Bernard *et al.* (2003), [6])²². Or, selon Toupance *et al.* (1975), [149] et Bossard and Toupance (1980), [11], la présence de NH_3 implique une inhibition de la synthèse des hydrocarbures.

Ainsi, même si cette expérience de laboratoire développée au LISA paraît la plus représentative (conditions de température, pression, pourcentage de méthane dans l'azote, débit continu de gaz..., McKay *et al.* (2001), [90]), nous constatons que la chimie atmosphérique de Titan est extrêmement difficile à simuler. Ceci est dû d'une part à sa complexité (différentes énergies déposées à différentes altitudes, variation de l'abondance du méthane selon l'altitude, dynamique atmosphérique, formation de composés complexes...) et d'autre part au fait que les mécanismes ayant lieu dans les expériences de laboratoires sont actuellement mal connus.

2.5. Conclusion du chapitre 2

A l'heure où la mission Cassini-Huygens arrive dans le système de Saturne, les aérosols de Titan et leur processus de formation sont méconnus alors qu'ils jouent certainement un rôle essentiel dans la chimie atmosphérique. Les simulations expérimentales sont un outil de production d'analogues d'aérosols afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques en laboratoire. Les simulations par plasma froid permettent, par impact électronique de dissocier l'azote moléculaire et ainsi de former des espèces azotées. Elles ont l'avantage aussi de simuler les conditions stratosphériques avec une faible pression (l'ordre du millibar) et la possibilité d'avoir des températures représentatives (de l'ordre de 150K).

²² La présence de NH_3 dans nos simulations est présentée et discutée dans le chapitre 5.

Cependant, un doute existe sur la représentativité de ce genre de simulations, utilisant une source d'électrons et non de photons UV, pour simuler la chimie stratosphérique de Titan.

Avec pour objectif de connaître la composition des aérosols de Titan, deux questions se dégagent de l'historique des simulations et des données scientifiques actuelles :

- Les rapports de branchement des réactions électroniques dans la simulation sont-ils comparable à ceux des réactions photoniques ayant lieu dans la stratosphère ?
- Quels sont les mécanismes impliqués dans la formation des analogues d'aérosols et sont-ils comparables à ceux de l'atmosphère de Titan ?

Afin de répondre à ces questions, nous avons couplé la simulation expérimentale du LISA à un modèle théorique cinétique de la chimie du plasma froid développé par Pintassilgo *et al.* (1999), [113]. Ce couplage a permis de connaître les mécanismes physico-chimiques ayant lieu dans le réacteur et notamment les réactions de collisions électroniques avec l'azote et le méthane. Par l'apport des données expérimentales, le modèle a calculé la Fonction de Distribution d'Energie des Electrons (FDEE), fonction qui traduit l'énergie disponible dans le réacteur. Cette distribution peut alors être comparée aux énergies des photons déposés dans la stratosphère de Titan. Par ailleurs, des outils d'analyses spectroscopiques ont été développés afin de détecter les atomes, ions, radicaux et molécules présents dans le plasma et d'étudier leur évolution en fonction des paramètres expérimentaux (ajout du méthane dans l'azote, pression totale dans le réacteur et intensité de la décharge électrique). En complément, le modèle est capable de déterminer l'évolution d'espèces non détectable dans la simulation.

Nous avons alors à notre disposition **un outil d'étude (modèle + expérience) des mécanismes chimiques impliqués dans une simulation expérimentale de la chimie atmosphérique de Titan, adaptable aux conditions expérimentales requises (température, pression...).**

Avant de présenter et de discuter systématiquement des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail (chapitres 4 et 5), le chapitre suivant présente en détail l'évolution technique du réacteur initial, le fonctionnement du plasma froid, le modèle théorique cinétique, son couplage avec

l'expérience, et les outils d'analyse expérimentaux qui ont été utilisés pour l'analyse chimique des phases gazeuses et solides.

**Chapitre 3 : Couplage entre la simulation
expérimentale et le modèle cinétique. Outils
d'analyse.**

" La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons

réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi."

A. Einstein

La simulation expérimentale utilisée au LISA a pour source énergétique des électrons créés dans une décharge électrique. Afin de comprendre les processus mis en jeu dans le réacteur, ce chapitre présente le dispositif expérimental et le modèle cinétique du plasma développé en collaboration avec Carlos D. Pintassilgo de l'Université de Porto (Portugal). La description est illustrée par des photos, schémas et résultats expérimentaux tirés des expériences réalisées au cours de la thèse afin d'en faciliter la compréhension.

3.1. Description du réacteur expérimental

Le réacteur a été modifié par rapport à celui utilisé au LISA ces dernières années (Coll *et al.* (1999a), [23]; Bernard *et al.* (2003), [6]) afin de l'adapter aux mesures physico-chimiques spécifiques destinées au couplage entre l'expérience et le modèle théorique. Le réacteur (**Figure 3-1**) est composé d'un tube de verre cylindrique de longueur 30 cm et de rayon interne 2,5 cm, alimenté en gaz par un débitmètre réglable de 0 à 50 sccm (standard cubic centimeters per minute, avec $1 \text{ sccm} = 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$). Le gaz initial est du diazote pur (99,99995%) ou un mélange pré calibré N_2/CH_4 avec 2% de CH_4 dans N_2 (de pureté identique). La pression est régulée en aval par une vanne micrométrique suivie d'une pompe primaire Pfeiffer Vacuum Duo 5 de débit $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ avec un vide limite de 10^{-2} mbar. Des pressions allant de 0,1 à 10 mbar peuvent alors être établies. Le gaz réactant circule en flux continu, ce qui permet d'avoir une composition initiale du mélange gazeux constante au cours de l'expérience. Aux extrémités du réacteur se trouvent deux électrodes en fer recouvertes d'une enveloppe de mica, évitant les phénomènes de métallisation des électrodes et donc de contamination du système. A ces électrodes est appliqué un courant continu stabilisé (de 10 à 100 mA) à l'aide d'un générateur haute tension (jusqu'à 4kV) qui permet de créer une décharge électrique au sein du gaz. Un plasma froid est créé : le gaz est faiblement chauffé, les collisions élastiques entre les molécules de gaz et les électrons étant peu nombreuses. Des serpentins de verre se situent en entrée et en sortie du réacteur pour confiner le plasma entre les deux électrodes et éviter qu'il ne s'étende vers une des armatures métalliques du montage expérimental (raccords verre-métal et Pneurop). Le réacteur est inséré dans une boîte à gants contenant de l'azote, évitant les risques de contamination par l'air ambiant lors de la récupération des échantillons solides (notamment en vapeur d'eau et dioxygène).

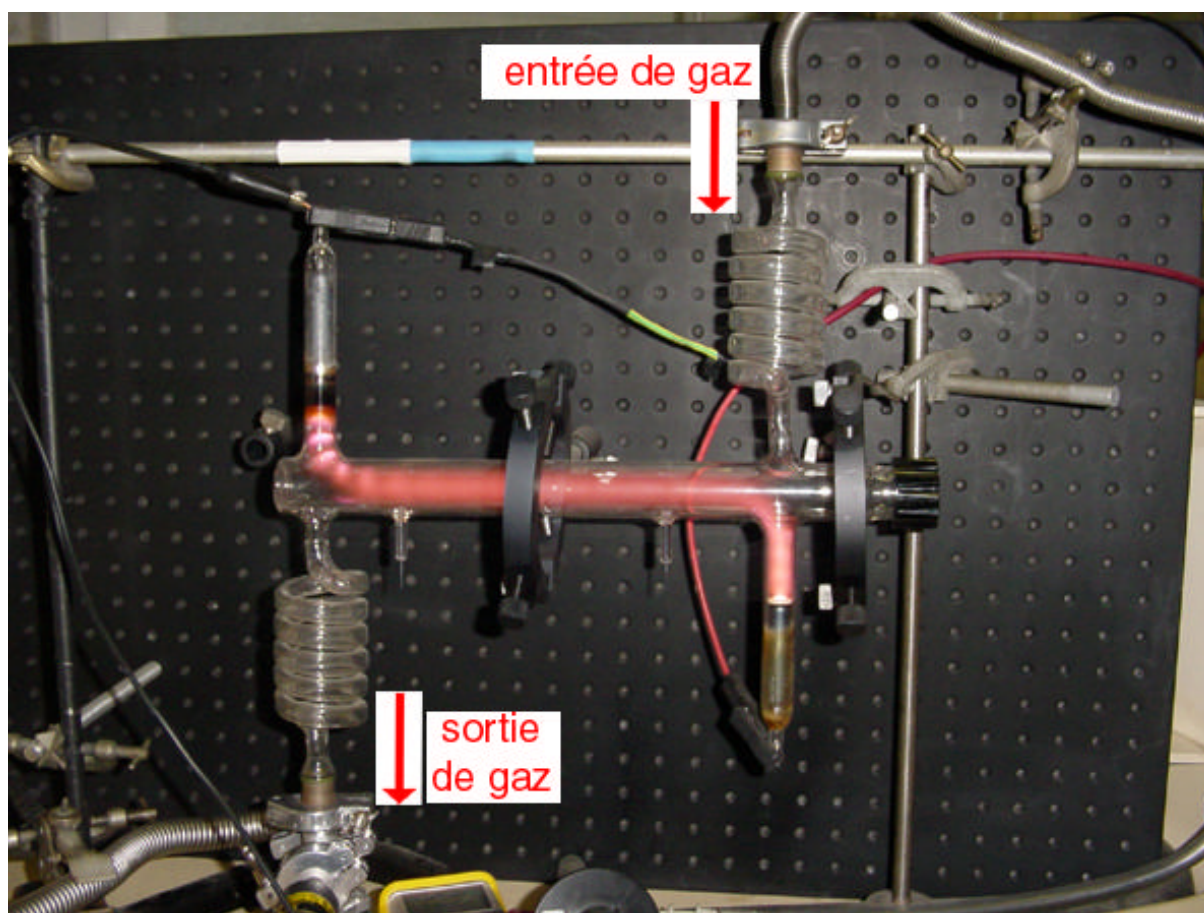


Figure 3-1 : Réacteur développé au LISA pour ce travail. Le plasma est établi entre les deux électrodes où est appliqué un courant continu par un générateur Haute Tension. Le gaz initial est introduit par le tombac situé en haut de la figure et les produits gazeux sont évacués par le tombac situé en bas.

3.2. Modèle théorique

3.2.a. Processus physico-chimiques du plasma froid

Les électrons, créés dans la décharge par l'application d'un courant continu et stabilisé, sont accélérés entre la cathode et l'anode. Sur leur trajectoire, ils réagissent avec les molécules de gaz qui vont à leur tour, pour certaines, produire des électrons. Ainsi, par réactions en cascade, une décharge stable va s'établir entre les deux électrodes. Il y a établissement d'un plasma, c'est-à-dire une région où le gaz est ionisé.

On distingue différentes zones dans la décharge. La "colonne positive", repérée par sa forte luminosité, est la plus étendue. C'est un plasma neutre faiblement ionisé, composé d'électrons et d'ions positifs où le champ électrique est constant suivant le grand axe du cylindre.

Dans des pressions de l'ordre du millibar, le plasma est dit "dilué", c'est-à-dire que les réactions à deux corps sont dominantes (par rapport aux réactions trimoléculaires) et que les durées de collision sont petites devant l'intervalle de temps entre deux collisions successives. De plus, le plasma est optiquement mince (transparent au rayonnement), les réactions photon-particule étant peu efficaces.

Les processus les plus importants dans ce type de plasma sont les collisions électrons-neutres, à la vue de l'énergie cinétique importante des électrons acquise sous l'action du champ électrique appliqué. En effet, les électrons sont accélérés suivant la loi :

$$a = \frac{e \cdot E}{m_e}$$

a : accélération e : charge de l'électron E : champ électrique m_e : masse de l'électron

La vitesse des électrons, donc leur énergie cinétique, va alors augmenter jusqu'à la collision avec une espèce présente. La distance parcourue par l'électron entre deux collisions s'appelle le libre parcours moyen λ (Figure 3-2). Par exemple, si la pression augmente dans le réacteur, la densité des espèces neutres augmente et le libre parcours moyen diminue. L'énergie acquise par les électrons sera alors plus faible. On a donc une possibilité de faire varier l'énergie des électrons dans la décharge par modification de la pression.

Ces électrons, lors de leur collision avec une espèce, transfèrent tout ou partie de leur énergie à l'espèce réactive selon 4 types de collisions :

- Collision élastique : il n'y a pas de transfert d'énergie de l'électron vers l'espèce. Seules changent l'énergie externe (quantité de mouvement) et la direction du mouvement de l'électron et de l'espèce. C'est ce qui permet la diffusion des particules dans l'espace sans changement de leur nature.

- Collision inélastique : une partie de l'énergie électronique est transférée à l'espèce. Il y a augmentation de l'énergie interne²³ de la particule. Elle est alors « excitée » :
 $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$. Cette collision entraîne une diminution de l'énergie de l'électron.
- Collision super élastique : Inversement, une partie de l'énergie de l'espèce est cédée à l'électron.
- Collision réactionnelle : le choc entraîne la modification de la nature même des réactifs. Elle peut être dissociative (pour une molécule par exemple) : $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ ou ionisante : $A + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^-$. De même que pour les collisions inélastique et super élastique, l'énergie des électrons est modifiée durant la réaction.

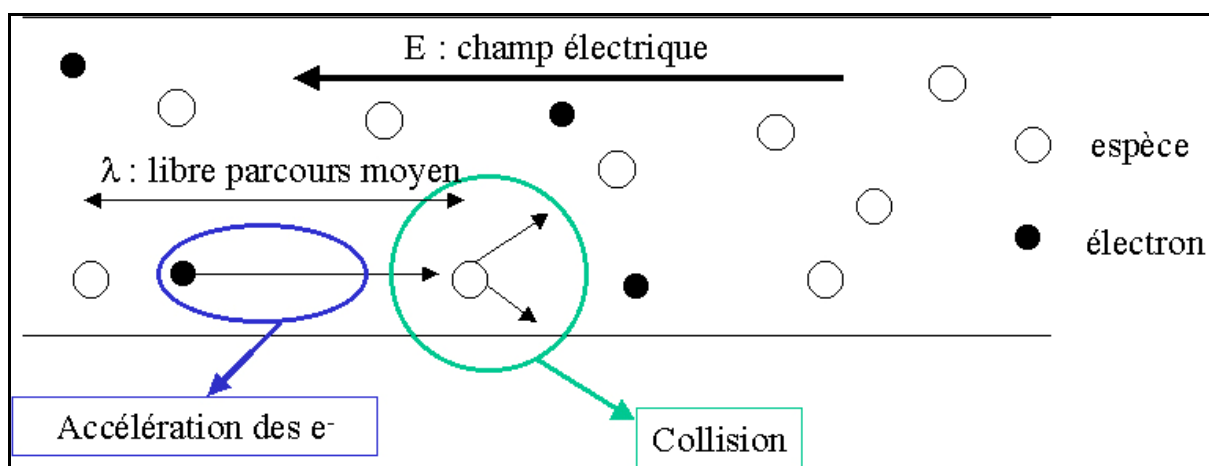


Figure 3-2 : Schéma de principe des collisions électron – espèce dans le réacteur. Les électrons sont accélérés sur une distance λ sous le champ électrique imposé par le générateur. Une collision a lieu avec une espèce présente dans le réacteur. Suivant l'énergie acquise par l'électron, la collision sera élastique, inélastique ou réactionnelle.

Ces différentes collisions ont des constantes de réaction qui sont fonction de l'énergie initiale de l'électron mis en jeu et de la capacité de l'électron à réagir avec l'espèce considérée. Pour rendre plus compréhensible cette notion, prenons l'exemple de la molécule d'azote N_2 .

Les courbes d'énergie potentielle de N_2 sont présentées sur la Figure 3-3. Chaque courbe correspond à un état électronique de la molécule dépendant de l'énergie des électrons de valence de la molécule. Dans chaque état électronique se trouvent des niveaux vibrationnels, représentés par des traits numérotés de 5 en 5. Lorsque la molécule vibre (ici un seul mode de vibration pour N_2 : les

²³ Pour une molécule : l'énergie interne E_i se décompose en trois états : l'énergie rotationnelle E_r , l'énergie

atomes d'azote oscillent autour de leur position d'équilibre), elle acquiert de l'énergie. Puis, à l'intérieur de chaque niveau vibrationnel existent des niveaux rotationnels (non indiqués sur le schéma) provenant de la rotation de la molécule autour de son centre de gravité. Ainsi, la molécule d'azote peut se trouver dans n'importe lequel de ces niveaux d'énergie. Lorsqu'elles sont au repos (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur), toutes les molécules d'azote se trouvent dans leur état d'énergie le plus bas, appelé niveau fondamental, noté $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, au niveau vibrationnel $v=0$ et niveau rotationnel $r=0$. Les molécules d'azote peuvent réagir avec les particules énergétiques pour "gagner" de l'énergie et passer à un état excité (électronique, vibrationnel et rotationnel). La probabilité qu'une réaction ait lieu entre la molécule et la particule énergétique se traduit par la section efficace σ exprimée généralement en cm^2 . Les molécules de N_2 vont alors se répartir dans les différents niveaux d'énergie en fonction de l'énergie apportée par les particules et de la section efficace des réactions. On a alors un peuplement des niveaux d'énergie de la molécule.

vibrationnelle E_v , et l'énergie électronique E_e .

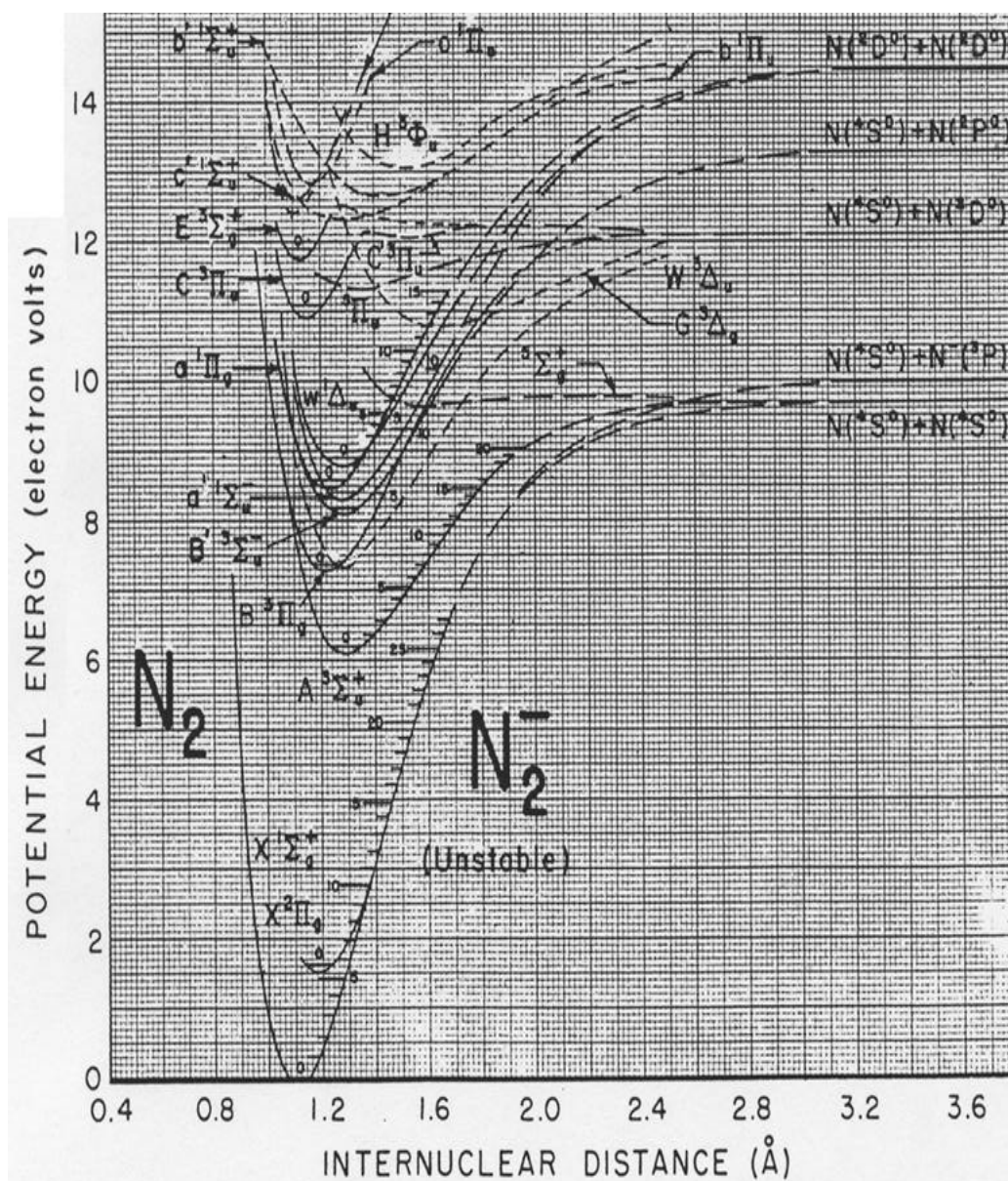
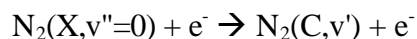


Figure 3-3 : courbes d'énergies potentielles de N_2 (Lofthus and Krupenie (1977), [79])

Prenons le cas de l'excitation électronique de $N_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0)$ vers $N_2(C^3\Pi_u, v')$:



D'après les courbes d'énergie potentielle de N_2 (Figure 3-3), pour passer de l'état X à l'état C, cette réaction nécessite des électrons d'énergie supérieure à 10,9 eV (différence des énergies de chaque niveau). La section efficace, traduisant la probabilité de la réaction, sera alors nulle pour des énergies inférieures à 10,9 eV (Figure 3-4). Pour savoir si cette réaction a lieu dans le plasma, il faut connaître sa section efficace et la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) dans la

décharge. La constante de réaction électronique traduit cette capacité de réaction comme le recouvrement de la section efficace et de la FDDE :

$$C = \int \sigma f(u) du$$

σ : section efficace exprimée en cm^2

u : énergie des électrons exprimée en eV

$f(u)$: fonction de distribution d'énergie des électrons (FDEE) exprimée en eV^{-1} .

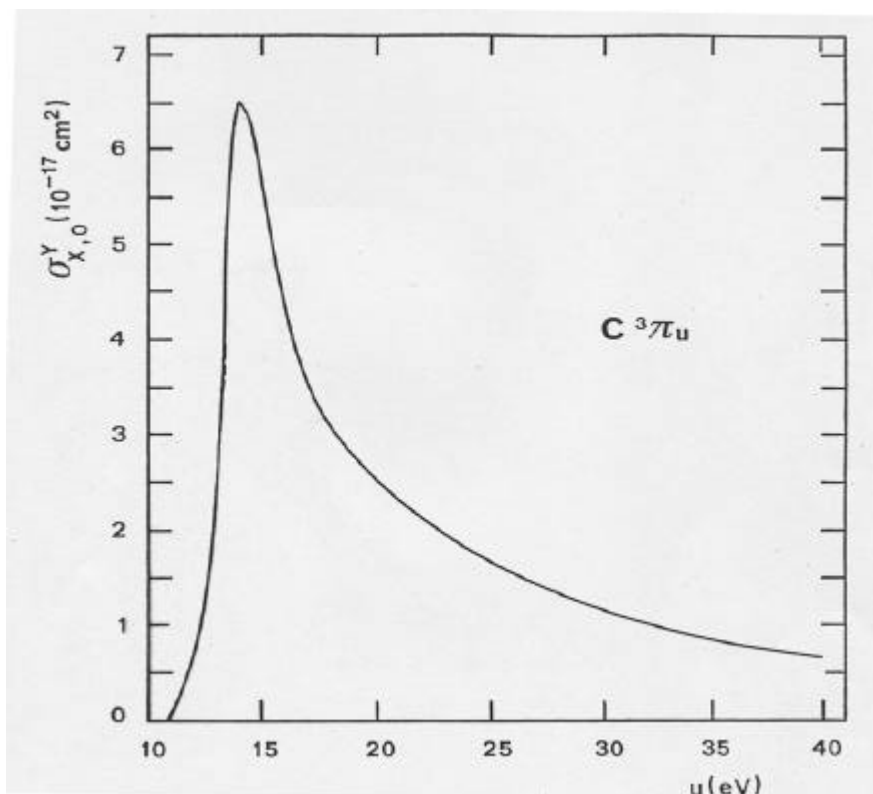


Figure 3-4 : Section efficace de l'excitation de l'état triplet $N_2(C^3\Pi_u)$ à partir de l'état fondamental (Pitchford and Phelps (1982), [114]).

Les sections efficaces sont généralement indiquées dans la littérature. Toutefois, la connaissance de la FDEE dans le plasma est primordiale pour déterminer les constantes des réactions électroniques. Mais simultanément, ces réactions électroniques, qui peuplent les niveaux excités de la molécule, entraînent une modification de l'énergie des électrons créés dans le plasma. En effet, les molécules prennent uniquement l'énergie nécessaire pour effectuer leur transition. L'énergie restante est alors "laissée" à l'électron qui voit alors son énergie diminuer.

Par conséquent, nous sommes en présence d'une FDEE imposée par les réactions électroniques avec les espèces présentes dans le réacteur mais dont les constantes cinétiques sont déterminées par la FDEE ! Il faut alors avoir un modèle permettant de résoudre simultanément ces deux conditions. Le modèle théorique développé par Pintassilgo *et al.* (1999), [113] permet par ce principe de calculer la FDEE et d'en déduire l'abondance des espèces formées dans le plasma.

3.2.b. Description du modèle cinétique

On considère ici que le plasma est en régime stationnaire, c'est à dire que le taux de formation des électrons compense exactement le taux de perte. Ainsi, suivant les paramètres initiaux expérimentaux, le plasma va s'autoréguler afin de maintenir valable cette condition en imposant le champ électrique.

Le modèle développé est un couplage entre deux systèmes d'équations interdépendants :

- L'équation de Boltzmann décrivant la distribution énergétique des électrons dans le plasma;
- Un système d'équations cinétiques déterminant l'abondance des principales espèces présentes dans la décharge.

3.2.b.a Principe de fonctionnement

La Figure 3-5 indique le fonctionnement du modèle théorique. A partir des données d'entrée (intensité de la décharge I , pression p , débit Q , rayon du réacteur R , pourcentage de méthane dans l'azote $[CH_4]/N_g$, température vibrationnelle $T_v(N_2(X))$, fonction de distribution vibrationnelle FDE, concentrations initiales des espèces dans le réacteur $C_{0,i}$), le modèle détermine la FDEE à partir des solutions à l'état quasi-stationnaire de l'équation de Boltzmann²⁴ et des collisions électroniques (Tableau 3-1). L'équation de Boltzmann peut s'écrire :

$$\frac{dG}{du} = J_e + J_v$$

G : flux total d'électron

u : énergie cinétique de l'électron

J_e : Taux de formation et de destruction des électrons par collisions inélastiques, dissociatives et ionisantes.

J_v : Taux de formation et de destruction des électrons par collisions super élastiques et inélastiques avec les niveaux vibrationnels $N_2(X,v)$.

La résolution de cette équation est détaillée dans Loureiro and Ricard (1993), [81].

Puis, une valeur initiale de la densité électronique n_e est calculée à partir de la FDEE selon l'équation :

$$n_e = I / (e \cdot v_d \cdot \pi \cdot R^2)$$

I : courant électrique

v_d : vitesse de dérive des électrons (déterminée à partir de la FDEE)

R : rayon de la décharge (équivalente au rayon du réacteur)

Trois systèmes d'équations cinétiques déterminent ensuite à l'état stationnaire la population des niveaux vibrationnels de $N_2(X,v)$ (Tableau 3-2), les concentrations des espèces neutres (Tableau 3-3) et des espèces ioniques (Tableau 3-4), par itérations successives en comparant les valeurs initiales et finales de $T_v(N_2)$, n_e et I . Le modèle s'arrête quand ces paramètres convergent vers une valeur fixe, avec une incertitude fixée par le modélisateur. Dans le cas du calcul de la concentration des espèces, l'incertitude fixée implique que l'abondance d'une espèce égale ou inférieure à 10^{-11} sera considérée comme égale à zéro.

²⁴ Utilisable ici car la durée d'une collision est très inférieure à la durée séparant deux chocs successifs (cf. 3.2.a.)

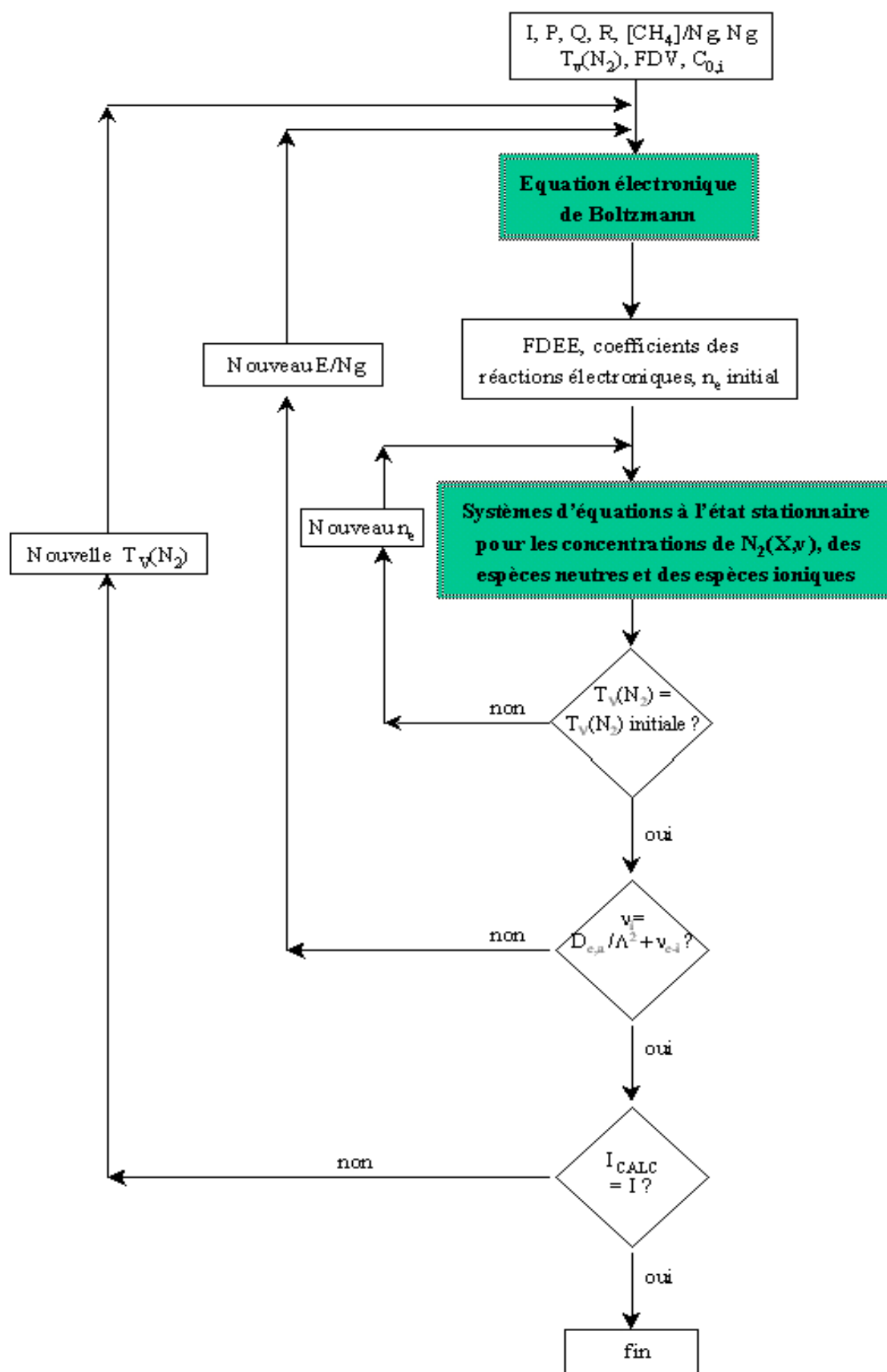


Figure 3-5 : organigramme du fonctionnement du modèle théorique. Les différents symboles sont expliqués dans les sections ci-dessous.

réactions	énergie limite (eV)
$e + N_2 \rightarrow e + N_2$	
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(A)$	6,2
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(B)$	7,4
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(a')$	8,4
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(a)$	8,6
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(w)$	8,9
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(C)$	11,0
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2(a'')$	12,3
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N(^4S) + N(^4S)$	9,6
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N(^4S) + N(^2D)$	
$e + N_2(X,v=0) \rightarrow e + N_2^+ + e$	15,5
$e + N_2(X,v) \rightarrow e + N_2(X,w)$	
$e + N(^4S) \rightarrow e + N(^2D)$	
$e + N(^4S) \rightarrow e + N(^2P)$	
$e + N(^2D) \rightarrow e + N(^2P)$	
$e + N(^2D) \rightarrow e + N(^4S)$	
$e + N(^2P) \rightarrow e + N(^4S)$	
$e + N(^2P) \rightarrow e + N(^2D)$	
$e + N(^2D) \rightarrow e + N(^4P)$	
$e + N(^2P) \rightarrow e + N(^4P)$	
$e + N_2(A) \rightarrow e + N_2^+ + e$	
$e + N_2(a') \rightarrow e + N_2^+ + e$	
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_4$	
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_4(v_{1,3})$	0,361
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_4(v_{2,4})$	0,162
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_3 + H$	10,0
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_2 + 2H$	10,0
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_4^+ + e$	12,6
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_3^+ + H + e$	12,6
$e + H_2 \rightarrow e + H + H$	

Tableau 3-1 : liste des réactions électroniques avec N_2 , CH_4 et H_2 qui sont prises en compte dans la détermination de la FDEE.

3.2.b.b Fonction de distribution vibrationnelle de $N_2(X)$

La fonction de distribution vibrationnelle est déterminée à partir des processus de transfert d'énergie entre une molécule $N_2(X,v)$ et une autre espèce. Par exemple (1^{ère} ligne du tableau), un électron va échanger de l'énergie à $N_2(X,v)$ pour l'amener ainsi à un état vibrationnel d'énergie différente $N_2(X,w)$. Toutes ces réactions sont indiquées dans le Tableau 3-2.

Cette distribution vibrationnelle induit une température vibrationnelle T_v de la molécule $N_2(X)$. L'itération du modèle s'arrête lorsque la température vibrationnelle est constante entre deux itérations successives.

processus	réaction
e-V	$e + N_2(X,v) \rightleftharpoons e + N_2(X,w)$
V-V ($N_2 - N_2$)	$N_2(X,v) + N_2(X,w) \rightleftharpoons N_2(X,v-1) + N_2(X,w+1)$
V-T ($N_2 - N_2$)	$N_2(X,v) + N_2 \rightleftharpoons N_2(X,v-1) + N_2$
V-T ($N_2 - N$)	$N_2(X,v) + N \rightleftharpoons N_2(X,w < v) + N$
V-T ($N_2 - H_2$)	$N_2(X,v) + H_2 \rightleftharpoons N_2(X,v-1) + H_2$
V-T ($N_2 - H$)	$N_2(X,v) + H \rightleftharpoons N_2(X,v-1) + H$
W	$N_2(X,v) + \text{paroi} \rightarrow N_2(X,v-1)$
e-D	$e + N_2(X,v) \rightarrow e + N + N$
V-D	$N_2(X,v) + N_2(X,w=45) \rightarrow N_2(X,v-1) + N + N$
V-D	$M + N_2(X,w=45) \rightarrow M + N + N$ (avec $M : N_2, H_2$ ou H)
R	$N + N \rightarrow N_2(X,v=0)$

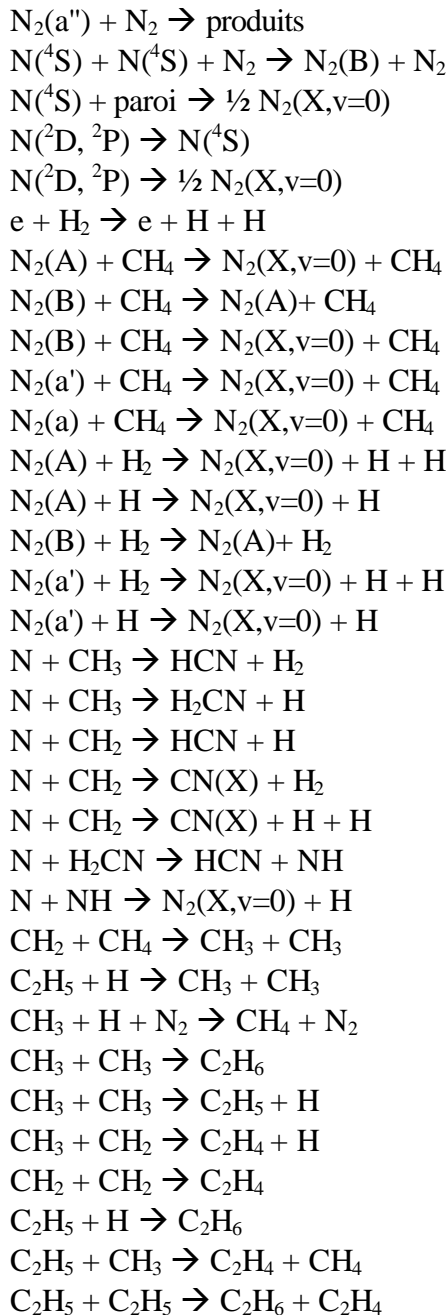
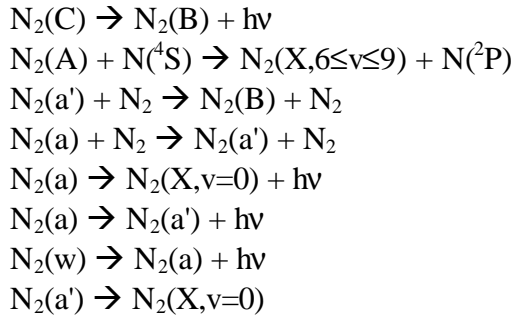
Tableau 3-2 : Réactions des molécules $N_2(X,v)$ pour $0 \leq v \leq 45$ intervenant dans le calcul de la FDE.

3.2.b.c Cinétique des espèces neutres et électroniquement excitées

Le schéma chimique a été construit au départ pour des applications industrielles et s'est par la suite rapproché de la chimie représentative de Titan. A partir des réactions ayant lieu dans des décharges d'azote décrites par (Guerra and Loureiro (1997), [46]), les réactions faisant intervenir le méthane et l'hydrogène ont été ajoutées dans Pintassilgo (2000), [111] et le modèle a été enrichi dans Pintassilgo *et al.* (2001), [112] avec l'ajout du radical excité $CN(B)$ et l'atome de carbone.

Les réactions considérées et les possibles améliorations en fonction des connaissances de la chimie atmosphérique de Titan sont présentées dans le chapitre 5.

réactions	constantes cinétiques
$N_2(A) \rightarrow N_2(X,v=0)$	diffusion : $ND = 5.10^{18} \sqrt{\frac{Tg(K)}{300}} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X,v=0)$	$k = 7,7.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X,v=0)$	$k = 1,5.10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	$k = 2,85.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(X,v=0) + N_2$	$k = 1,5.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(A) + N_2(X,5 \leq v \leq 14) \rightarrow N_2(B) + N_2(X,v=0)$	$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$\nu = 2.10^5 \text{ s}^{-1}$



$$\begin{aligned} v &= 2,74 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \\ k &= 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ v &= 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \\ v &= 1,91 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \\ v &= 6,5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \\ \text{diffusion : ND} &= 5 \cdot 10^{18} \sqrt{\frac{T_g(K)}{300}} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{diffusion : ND} &= 5 \cdot 10^{18} \sqrt{\frac{T_g(K)}{300}} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{diffusion : ND} &= 5 \cdot 10^{18} \sqrt{\frac{T_g(K)}{300}} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 8,27 \cdot 10^{-34} \exp(500/T_g) \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \\ \gamma_1 &= 10^{-4} \\ \gamma_2 &\cong 1 \\ 1 - \gamma_2 & \\ f(\text{E}/\text{N}_g) & \\ k &= 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 6,2 \cdot 10^{-11} + 2,2 \cdot 10^{-9} \exp(-1250/T_g) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 5 \cdot 10^{-11} \exp(-250/T_g) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 8,6 \cdot 10^{-12} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 2,14 \cdot 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 7,95 \cdot 10^{-11} \exp(-127/T_g) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 6 \cdot 10^{-29} (300/T_g)^{1,8} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 4 \cdot 10^{-10} \times T_g^{-0,4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,3 \cdot 10^{-9} \exp(-13275/T_g) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 3,3 \cdot 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k &= 1,2 \cdot 10^{-11} \exp(-540/T_g) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k = 9,98.10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	$k = 2,0.10^{-10} \times 0,9 \exp(-400/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$k = 6,5.10^{-13} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$k = 3,0.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k = 9.10^{-12} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k = 1,7.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$k = 1,86.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}$	$k = 10^{-16,93} \times T_g^{-3,75} \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$k = 2,5.10^{-31} \times T_g^6 \exp(-3730/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$	$k_0 = 2,15.10^{-29} \exp(-349/T_g) \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$k_\infty = 4,49.10^{-11} \exp(-1087/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$k = 10^{-11} \exp(-857/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{HCN} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{M}$	$k = 4,98.10^{-19} \times T_g^{2,45} \exp(-1118/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
	$k_0 = 6,4.10^{-25} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
	$k_\infty = 9,2.10^{-12} \exp(-1200/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$k = 3,3.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$k = 1,2.10^{-11} \exp(-540/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	$k = 1,8.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2(\text{X}, v=12) \rightarrow \text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2(\text{X}, v=12)$	$k = 1,66.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2(\text{X}, v=0)$	$k = 1,2.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{N}_2(\text{X}, v=0)$	$k = 6,64.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{C} + \text{N} + \text{N}_2$	$k = 4,15.10^{-10} \exp(-70538,5/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{N}$	$k = 1,04.10^{-10} \exp(-23000/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2$	$k = 9,4.10^{-33} \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{B}) \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + h\nu$	$v = 1,5.10^7 \text{ s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2$	$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CN}(\text{B}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{CH}_4$	$k = 1,3.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$k = 2,4.10^{-15} \times T_g^{1,5} \exp(-3730/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$k = 2,2.10^{-20} \times T_g^3 \exp(-4045/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$k = 1,7.10^{-11} \exp(-11500/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$k = 1,5.10^{-29} \times T_g^{-1,3} \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
$\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$k = 1,7.10^{-12} \times T_g^{0,68} \exp(-950/T_g) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{NH} + \text{NH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2(\text{X}, v=0) + \text{M}$	$k = 10^{-33} \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k = 2,9.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$k = 3,34.10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{H} + \text{paroi} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\gamma_{\text{H}} = 5.10^{-3}$
$\text{CH}_3 + \text{paroi} \rightarrow \text{CH}_4 - \eta\text{H} - \frac{1}{2} (1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_3} = 3.10^{-3}$
$\text{CH}_2 + \text{paroi} \rightarrow \text{CH}_4 - 2\eta\text{H} - \frac{1}{2} (1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_2} = 2,6.10^{-3}$
$\text{HCN} + \text{paroi} \rightarrow \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{X}, v=0) - 3\eta\text{H} - \frac{3}{2} (1 - \eta)\text{H}_2$	V_{dep}
$\text{H}_2\text{CN} + \text{paroi} \rightarrow \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{X}, v=0) - 2\eta\text{H} - (1 - \eta)\text{H}_2$	V_{dep}

Tableau 3-3 : Réactions des espèces neutres et électroniquement excitées. pour une réaction à trois corps :

$k = (k_0 k_{\text{X}} M) / (k_0 + k_{\text{X}} M) \cdot \mathbf{h} = \frac{[\text{H}]/2}{[\text{H}]/2 + [\text{H}_2]} \cdot \mathbf{n}_{\text{dep}}$: vitesse de déposition (voir texte ci-dessous pour détail du calcul).

3.2.b.d Pertes aux parois

Tandis que les coefficients de pertes aux parois de H, CH₃ et CH₂ sont données dans la littérature, les vitesses de déposition de HCN et H₂CN ont été déterminées par Pintassilgo *et al.* (1999), [113] et ont été comparées aux taux de production des tholins sur les parois de Coll (1997), [21]. Pintassilgo *et al.* (1999), [113] ont considéré que tout le dépôt était issu de HCN et H₂CN. Cette simplification, un peu réductrice, permet tout de même de prendre en compte la perte de HCN et H₂CN par dépôt sur les parois et d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur le taux de formation des tholins par cette voie chimique. En effet, les résultats sont concordants entre expérience et modèle avec des taux de production similaires de l'ordre de 2.10⁻⁸ g.s⁻¹ sur les parois du tube. Cependant, l'amélioration de la description chimique du dépôt est discutée dans le chapitre 5 avec l'aide des résultats obtenus au cours de ce travail.

3.2.b.e Cinétique des espèces ionisées

Dans la colonne positive de la décharge, le plasma est quasi neutre. Cette condition s'écrit sous la forme :

$$[n_e] = [N_2^+] + [N_4^+] + [CH_3^+] + [CH_4^+] + [CH_5^+]$$

A cette condition, s'ajoute une condition stationnaire de la décharge où le taux total d'ionisation doit être compensé par la diffusion ambipolaire²⁵ aux parois et par le taux de destruction par recombinaison dans la décharge :

$$v_I = \frac{D_{e,a}}{\Lambda} + v_{e-i}$$

v_I : fréquence totale d'ionisation

$D_{e,a}$: coefficient de diffusion ambipolaire des électrons en présence de N₂⁺, N₄⁺, CH₃, CH₄⁺ et CH₅⁺

Λ : longueur caractéristique de diffusion. Pour un cylindre infini de rayon R, $\Lambda=(2,405/R)^2$

v_{e-i} : fréquence de recombinaison électron-ion.

²⁵ Les vitesses de diffusion des électrons et les ions sont différentes à cause de leur différence de masse. Les électrons diffusant plus rapidement vont créer un gradient de charge interne et par conséquent un champ

Le Tableau 3-4 présente les réactions prises en compte dans la résolution de cette équation.

réactions	constantes cinétiques
$e + N_2(X, v=0) \rightarrow e + N_2^+ + e$	$f(E/N_g)$
$e + N_2(A) \rightarrow e + N_2^+ + e$	$f(E/N_g)$
$e + N_2(a') \rightarrow e + N_2^+ + e$	$f(E/N_g)$
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_4^+ + e$	$f(E/N_g)$
$e + CH_4 \rightarrow e + CH_3^+ + H + e$	$f(E/N_g)$
$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	$k=10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	$k=5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$e + N_2^+ \rightarrow N(^4S) + N(^4S)$	$\alpha = 4,8 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{300}{Te(K)}} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$e + N_4^+ \rightarrow N_2(X, v=0) + N_2(X, v=0)$	$\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{300}{Te(K)}} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2(X, v=0) + N_2$	$k = 2,1 \cdot 10^{-16} \exp(T_g/121) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2^+ + N_2(X, v=0) + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$K = 6,8 \cdot 10^{-29} (300/T_g)^{1,64} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3^+ + H$	$k=1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_5^+$	$k=1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
diffusions ambipolaires des électrons et des ions	

Tableau 3-4 : Réactions des espèces ioniques intervenant dans l'équation de neutralité du plasma.

Le modèle théorique est donc capable de déterminer la FDEE, le champ électrique réduit E/N_g et les abondances des espèces formées dans le plasma. Afin de déterminer les paramètres d'entrée du modèle et de le valider (Figure 3-6), nous avons développé des outils d'analyse expérimentaux présentés ci dessous. La description de la spectroscopie d'émission UV-Visible est plus détaillée, cet outil permettant de déterminer les espèces présentes *in situ* dans le plasma ainsi que plusieurs paramètres physiques importants.

électrique de polarisation s'opposant à la séparation des ions positifs et des électrons. Les électrons sont alors ralentis et les ions positifs accélérés. Nous sommes en présence d'une diffusion ambipolaire.

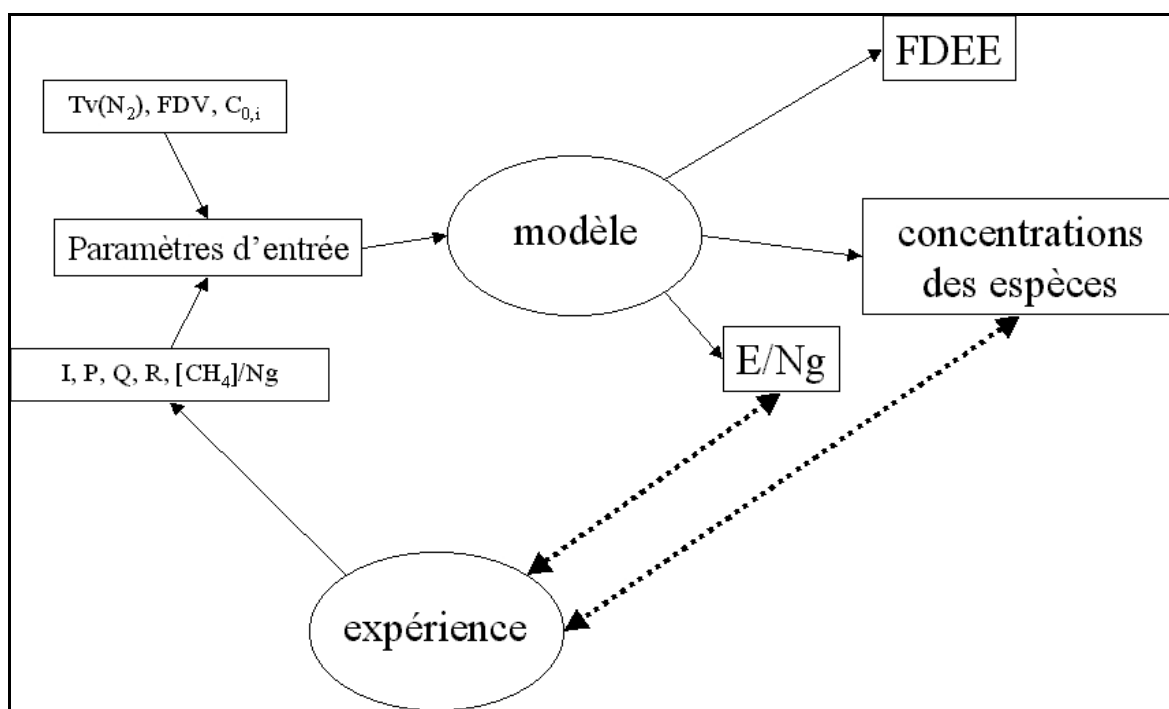


Figure 3-6 : couplage entre le modèle théorique et l'expérience de laboratoire. Les paramètres d'entrée au modèle sont donnés par l'expérience : Intensité (I), pression (P), débit (Q), rayon du réacteur (R), abondance de méthane ($[CH_4]/N_g$). La température vibrationnelle $T_v(N_2)$, la fonction de distribution des états vibrationnels (FDV) et la concentration initiale des espèces dans le plasma ($C_{0,i}$) sont déterminées arbitrairement par le modélisateur afin que le modèle soit convergent. Le modèle détermine la FDEE, les concentrations des espèces et E/N_g . La validation du modèle est effectuée par la comparaison des concentrations des espèces et E/N_g déterminés par le modèle et par l'expérience.

3.3. Outils d'analyse expérimentaux

3.3.a. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier : analyse des composés gazeux

Nous avons vu qu'une espèce peut capter l'énergie d'un électron pour être dans un état excité. Il en est de même pour un photon. Ainsi, lorsqu'un faisceau lumineux infra rouge d'intensité $I_0(\lambda)$ est envoyé sur un échantillon gazeux, celui-ci en absorbe une partie selon l'énergie requise pour ses transitions vibrationnelles. Il est alors possible, en observant un spectre d'absorption de détecter des composés gazeux et d'en déduire leur pression partielle selon la loi de Beer-Lambert :

$$S_{\bar{\nu}} = \frac{1}{l \cdot P} \int_{\text{bande}} \ln \frac{I_0(\bar{\nu})}{I(\bar{\nu})} d\bar{\nu}$$

$S_{\bar{\nu}}$: intensité intégrée de la bande

l : trajet optique à travers la cellule

$I(\bar{\nu})$: intensité du rayon transmis

$I_0(\bar{\nu})$: intensité du rayon émis

P : pression partielle du gaz dans la cellule

Nous utilisons le spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) Brucker Equinox 55 (Figure 3-7). Basé sur le principe d'interférométrie, sa gamme spectrale s'étend de 7500 à 370 cm^{-1} . Cependant, le domaine spectral d'utilisation de l'appareil est réduit, les fenêtres de la cellule de mesure en KBr absorbant en dessous de 450 cm^{-1} tandis qu'au-dessus de 4000 cm^{-1} se trouve un trop faible rapport signal/bruit. La résolution peut aller jusqu'à 0,5 cm^{-1} et permet d'avoir des spectres de même résolution que CIRS (Composite Infra-Red Spectrometer), instrument embarqué sur la sonde Cassini-Huygens. La cellule de mesure est une multireflexion Sirocco avec un parcours optique réglable jusqu'à 10 m. Elle est équipée de miroirs parallèles permettant au faisceau de parcourir jusqu'à 40 allers-retours dans la cellule. Il est alors possible de détecter des espèces en faible quantité sans augmenter la pression dans la cellule, évitant ainsi des phénomènes de saturation des spectres et de polymérisation de certains composés instables. Deux sondes de pression Baratron modèles 127 et 128 mesurent la pression dans une gamme 10^{-4} – 1000 mbar. Un système de pompage est installé afin de maintenir sous vide la cellule. Il comprend une pompe à membrane MZ 2T (vide limite 5 mbar) et une pompe turbo-moléculaire Pfeiffer TMH 065 (vide limite 10^{-8} mbar). La lecture, le traitement et l'enregistrement des données s'effectuent via un PC et un logiciel d'acquisition.

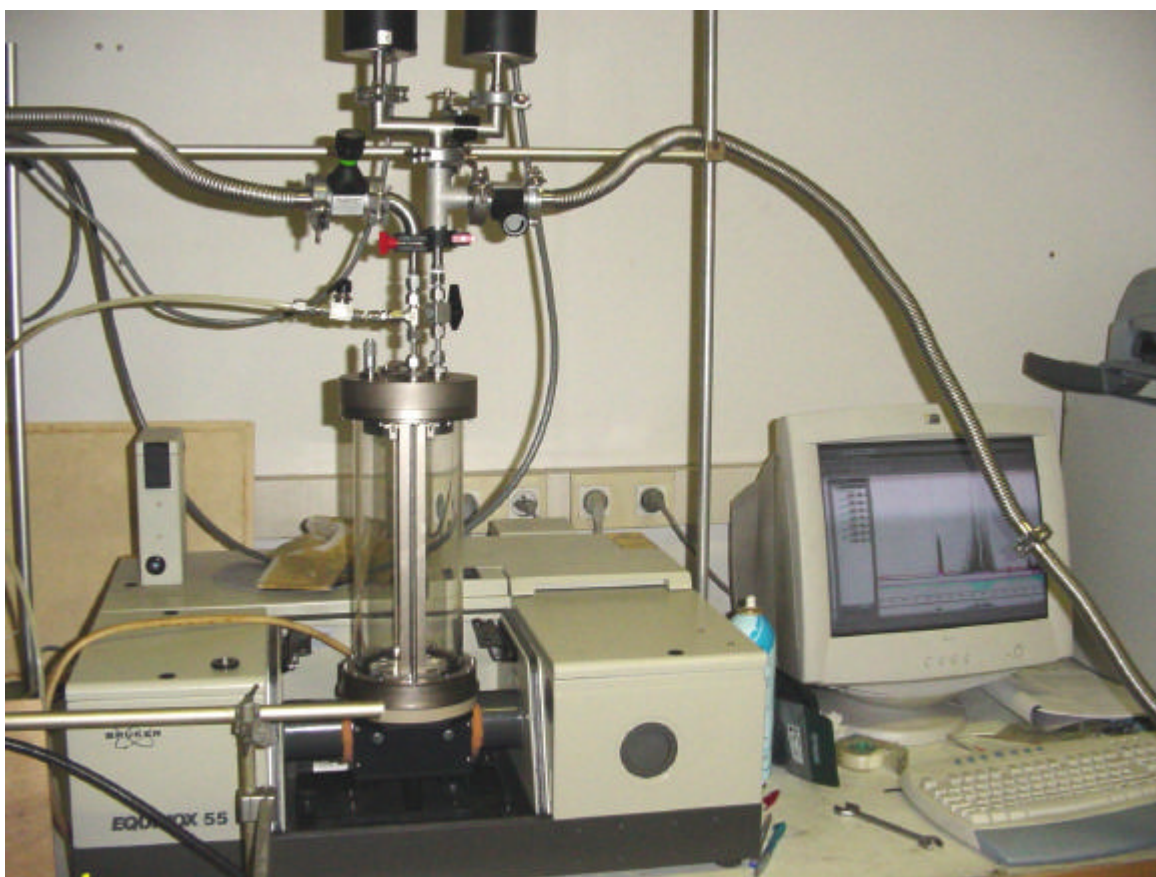


Figure 3-7 : spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTf). L'arrivée des gaz s'effectue par le tombac situé à droite de la cellule multireflexions. La mesure de pression dans la cellule est réalisée par deux sondes (en haut de la photo). Le système de pompage permet d'évacuer les gaz par le tombac à gauche de la cellule.

Deux protocoles expérimentaux ont été choisis selon l'objectif :

- Un suivi et une détermination des abondances des espèces majoritaires tels que HCN et C_2H_2 sont réalisés en connectant directement, entre le réacteur et le système de pompage, la cellule de mesure IR.
- La détection de toutes les espèces formées dans le réacteur et notamment les espèces minoritaires nécessite la présence d'un piège cryogénique installé en aval du réacteur (Figure 3-8) afin d'augmenter les quantités produites. Celui-ci est composé d'un tube en verre plongeant dans l'azote liquide. Ce système permet de condenser les gaz sortants (hormis N_2 et H_2 , la pression dans le système étant inférieure à leur pression de vapeur saturante). À la fin de la simulation, le piège est connecté à la cellule IR et remis à température ambiante. Les condensats se vaporisent alors dans la cellule de mesure du spectromètre. Il n'est par contre

pas possible de déterminer les abondances des gaz formés dans le réacteur, car le taux de condensation de chaque espèce varie en fonction de leur nature²⁶.



Figure 3-8 : piège gazeux pouvant être immergé dans un fluide cryogénique ce qui permet de condenser les gaz produits au cours de la décharge afin de les concentrer, puis de les analyser a posteriori par spectrométrie IR ou CPG-SM.

3.3.b. Spectroscopie UV-Vis : émission des espèces atomiques, moléculaires, radicalaires et ioniques dans le plasma

Afin de revenir dans leur état fondamental, les espèces excitées libèrent de l'énergie par émission de photons d'énergie égale à la différence entre l'état final et l'état initial de l'espèce. La

²⁶ Pour ce protocole expérimental, le spectromètre utilisé est le PERKIN ELMER 1710 dont le domaine spectral s'étend de 220 à 4300 cm^{-1} . Les fenêtres de la cellule de mesure sont en CsI, absorbant en dessous de 200 cm^{-1} . La résolution de l'instrument est de 4 cm^{-1} .

détection de ces émissions et de leur intensité permet d'étudier la présence et la variation de l'abondance de ces composés dans le réacteur.

En premier lieu, il faut collecter la lumière émise par le plasma. Pour cela, une fibre optique UV-Vis avec un diamètre de cœur de 200 μm est placée devant une fenêtre en silice, transparente dans l'UV, à l'extrémité du réacteur (Figure 3-9). La lumière collectée traverse ensuite un système optique composé de deux lentilles afin de faire converger le faisceau à l'entrée d'un spectromètre UV-Visible.

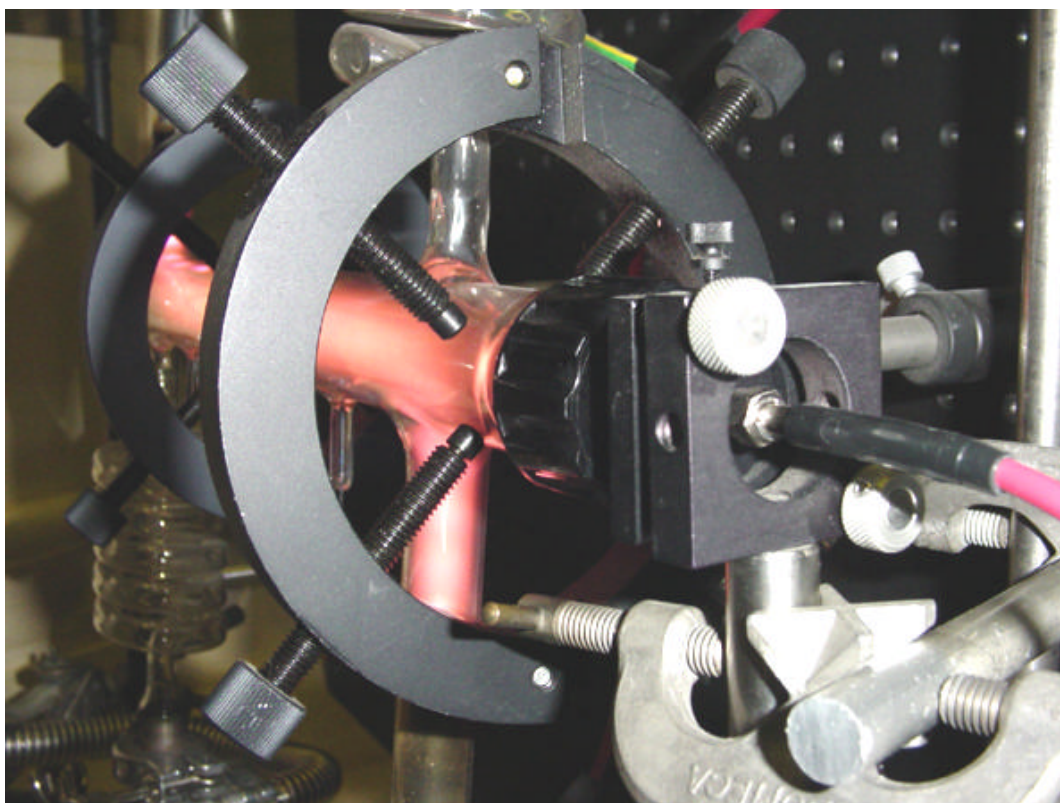


Figure 3-9 : fibre optique (à droite) installée devant une fenêtre en silice à l'extrémité du réacteur permettant de collecter la lumière émise par le plasma afin de l'envoyer dans le spectromètre UV-Vis.

En second lieu, il faut "séparer" les différentes longueurs d'onde émises et avoir ainsi un spectre d'émission (intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde). Le spectromètre est constitué d'un système dispersif (le monochromateur) et d'un système de lecture et d'enregistrement (Figure 3-10). Le monochromateur est un système Jobin-Yvon type THR2 composé d'un réseau de diffraction ref.530-24 et d'un système de miroirs disposés selon le montage de Czerny-Turner. Le

réseau est un élément optique constitué de traits parallèles très faiblement espacés (1200 traits par mm). Cela permet au faisceau lumineux d'avoir un angle en sortie du réseau qui est fonction de la longueur d'onde. Deux fentes axiales sont disposées en entrée et en sortie de faisceau. Leur largeur réglable permet de fixer la résolution et la fonction d'appareil. Le réseau est monté sur un moteur rotatif qui permet, par géométrie optique, le défilement des raies d'émission devant la fente de sortie en fonction du temps. La vitesse de rotation est réglable en fonction de la résolution, du temps d'intégration désiré, et du nombre de points demandé par intervalle de résolution. A la sortie du système dispersif est installé un photomultiplicateur Hamamatsu R636-10 sensible aux photons de longueurs d'onde comprises entre 185 et 915 nm. Il est alimenté par un générateur Haute Tension stabilisée à 1 kV. Le courant électrique de sortie du photomultiplicateur, proportionnel à l'intensité lumineuse reçue, est lu par un pico-ampèremètre Keithley 485, toutes les 300 ms. Celui-ci est relié à un PC au moyen d'une carte d'acquisition IEEE-448. Une interface LabVIEW permet de contrôler les différents éléments du spectromètre et de traiter les données brutes en moyennant les points de mesure sur un intervalle de temps défini au préalable afin d'avoir un bon rapport signal/bruit.

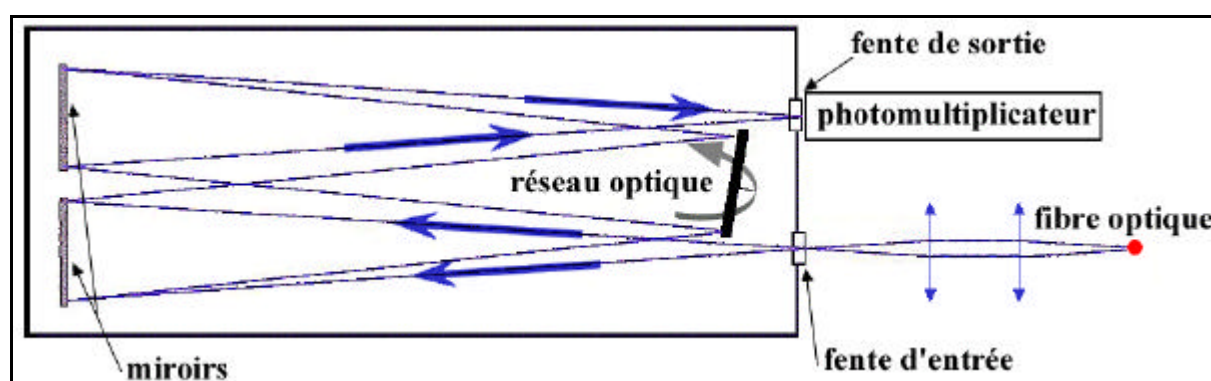


Figure 3-10 : schéma de principe du spectromètre UV-Vis (adapté de Bruston et al. (1994), [14]).

La Figure 3-11 est un spectre d'émission enregistré par ce système. Dans cet exemple, le spectre a été enregistré de 307 à 317 nm avec une résolution de 0,1 nm. Nous voyons ici 4 bandes d'émission qui correspondent à des transitions de l'azote moléculaire de l'état électronique $N_2(C^3\Pi_u)$ vers un autre état électronique $N_2(B^3\Pi_g)$. La bande à 315,8 nm correspond à une transition de $N_2(C^3\Pi_u)$ dans le premier état excité vibrationnel ($v'=1$) vers $N_2(B^3\Pi_g)$ dans l'état vibrationnel ($v''=0$). Il en est de même pour les bandes suivantes avec $N_2(C^3\Pi_u)$ dans le deuxième état excité vibrationnel ($v'=2$) et $N_2(B^3\Pi_g)$ dans premier état excité vibrationnel ($v''=1$)... Nous avons ici

l'ensemble des bandes d'émission $N_2(C \rightarrow B)$ avec $\Delta v = +1$. Les épaulements à côté des bandes principales vers les plus courtes longueurs d'onde correspondent à des transitions vers les mêmes états vibrationnels mais avec des niveaux rotationnels excités de l'état initial, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie émise par les photons, et donc diminuer leur longueur d'onde. Ici, la résolution est trop grande pour pouvoir les distinguer. Mais la Figure 3-12 nous montre les mêmes bandes d'émission avec une résolution de 0,02 nm. On distingue ainsi toutes les bandes rotationnelles de la transition $N_2(C \rightarrow B)$, $\Delta v = +1$. Un schéma simplifié des énergies potentielles de la molécule d'azote est présenté sur la Figure 3-13 avec les indications des transitions observées.

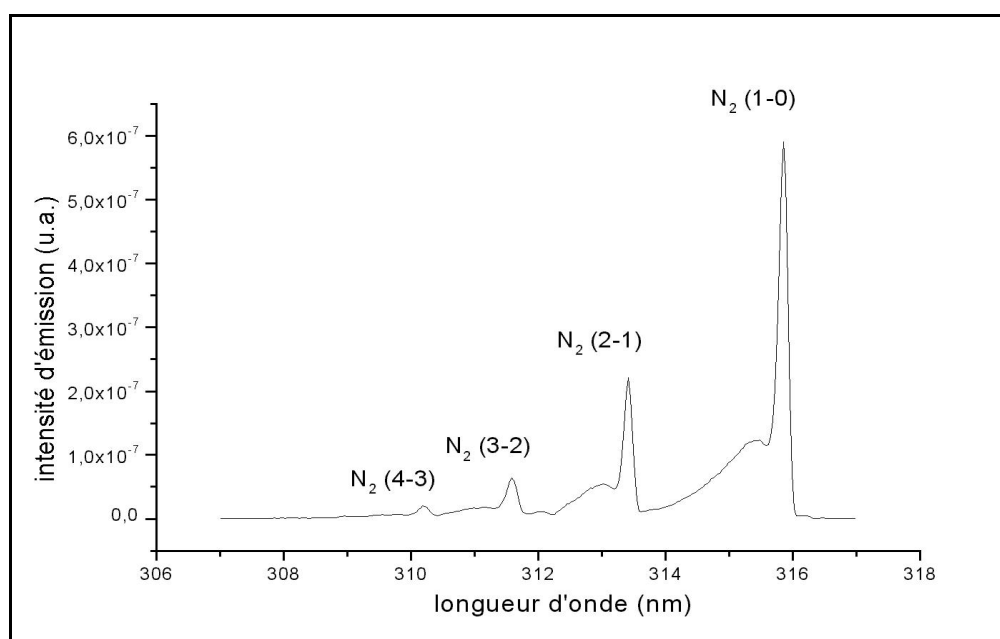


Figure 3-11 : spectre d'émission de l'azote moléculaire de l'état électronique C vers B. Gaz initial N_2/CH_4 . Pression 4 mbar. Intensité de la décharge 30 mA. Spectre de 307,0 à 317,0 nm. Résolution 0,1 nm. Temps d'intégration 1s. 3 points de mesure par seconde.

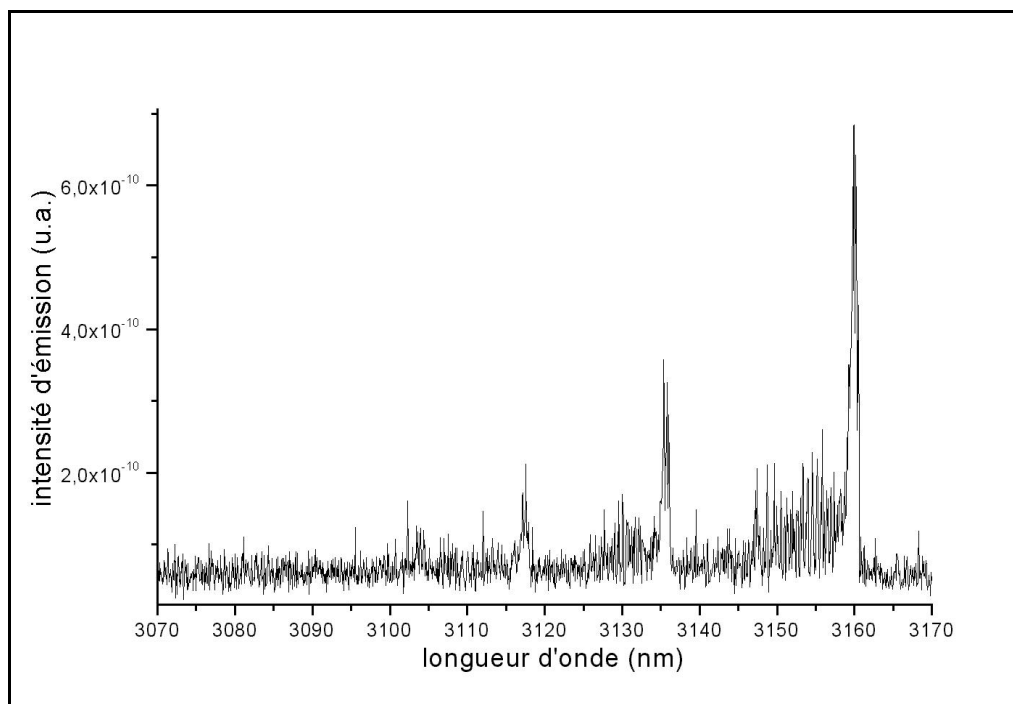


Figure 3-12 : spectre d'émission de l'azote moléculaire de l'état électronique C vers B. Gaz initial N_2 pur. Pression 0,9 mbar. Intensité de la décharge 50 mA. Spectre de 307,0 à 317,0 nm. Résolution 0,02 nm. Temps d'intégration 1s. 3 points de mesure par seconde.

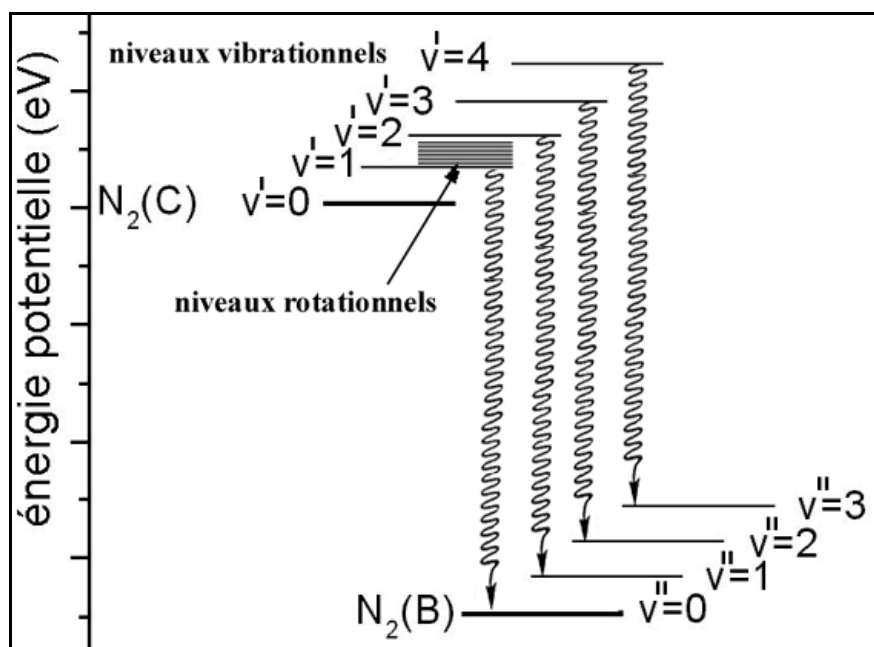


Figure 3-13 : schéma simplifié de l'énergie des niveaux vibrationnels des états électroniques $N_2(C)$ et $N_2(B)$. Les flèches ondulées indiquent les transitions observées entre les différents niveaux vibrationnels. La molécule perd de l'énergie en émettant un photon de longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre les

états d'arrivée et de départ. Les niveaux rotationnels se situent dans chaque niveau vibrationnel. Pour simplifier le schéma, ils sont uniquement représentés ici pour le niveau $N_2(C, v'=1)$.

3.3.c. Détermination de la température du gaz

La température du gaz T_g est une température dite de translation, due aux collisions élastiques entre les molécules et les électrons provoquant une agitation thermique. Elle traduit l'énergie cinétique moyenne des molécules de gaz.

La température rotationnelle d'un état électronique est définie à partir du peuplement des niveaux rotationnels. Dans le cas des décharges dans N_2 et N_2/CH_4 , les collisions moléculaires mettent en équilibre la température rotationnelle de l'état fondamental $T_r(N_2(X))$ et la température du gaz T_g .

L'état électronique $N_2(C)$ est particulier en ce sens où la seule réaction de formation de cette espèce dans le plasma est une excitation électronique à partir de l'état fondamental $N_2(X)$ (énergie électronique supérieure à 10,9 eV). En admettant que dans ce processus les électrons n'affectent pas la répartition de la population des niveaux rotationnels, nous pouvons considérer que la température rotationnelle de $N_2(C)$ est égale à la température rotationnelle de $N_2(X)$ qui est elle-même égale à la température du gaz T_g (Pintassilgo *et al.* (1999), [113]).

La température du gaz dans le plasma est déterminée à partir du spectre d'émission de la transition $N_2(C^3\Pi_u, v')$ vers $N_2(B^3\Pi_g, v''=v'-1)$ entre 307 et 317 nm. La différence des intensités relatives des bandes d'émission traduit un peuplement différent des niveaux rotationnels de la molécule (Figure 3-14). En effet, l'intensité relative des raies du spectre d'émission dépend de la distribution des populations rotationnelles selon la théorie de Boltzmann :

$$n(J'') = \frac{(2J'' + 1)e^{-E_{J''}/kT}}{\sum (2J'' + 1)e^{-E_{J''}/kT}}$$

$n(J'')$: population de l'état rotationnel J''

J'' : nombre quantique de l'état rotationnel J''

$E_{J''}$: énergie du niveau rotationnel J''

k : constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

T : température rotationnelle

La température rotationnelle de $\text{N}_2(\text{C})$, équivalente à T_g , est déterminée par ajustement mathématique du spectre expérimental avec un spectre théorique dont le calcul est basé sur la distribution énergétique de la molécule et la méthode mathématique d'ajustement par moindres carrés (Jolly (1999), [56]). L'incertitude sur la valeur de la température est de $\pm 10 \text{ K}$.

Dans l'exemple présenté sur la Figure 3-14, la température calculée est 493 K. On observe que les deux premières bandes ont une forme qui ne peut pas être parfaitement reproduite. La déformation des bandes prévue par les calculs est due à des perturbations qui n'ont jamais été étudiées en détails et sont donc impossible à prendre en considération. Mais cette erreur, systématique pour tous les spectres, ne nous empêche pas de déceler de faibles variations de température d'un spectre à l'autre de l'ordre de la dizaine de degrés Kelvin. A noter que dans N_2 pur ainsi qu'à plus haute température, des perturbations sont plus apparentes avec deux pics vers 314,5 nm. Ces perturbations sont observables sur toutes les transitions à partir du niveau $v'=1$ de l'état C. D'après Roux *et al.* (1993), [123], ces perturbations seraient dues à des processus de transfert qui auraient lieu avec un état électronique C'' trop proche de l'état C.

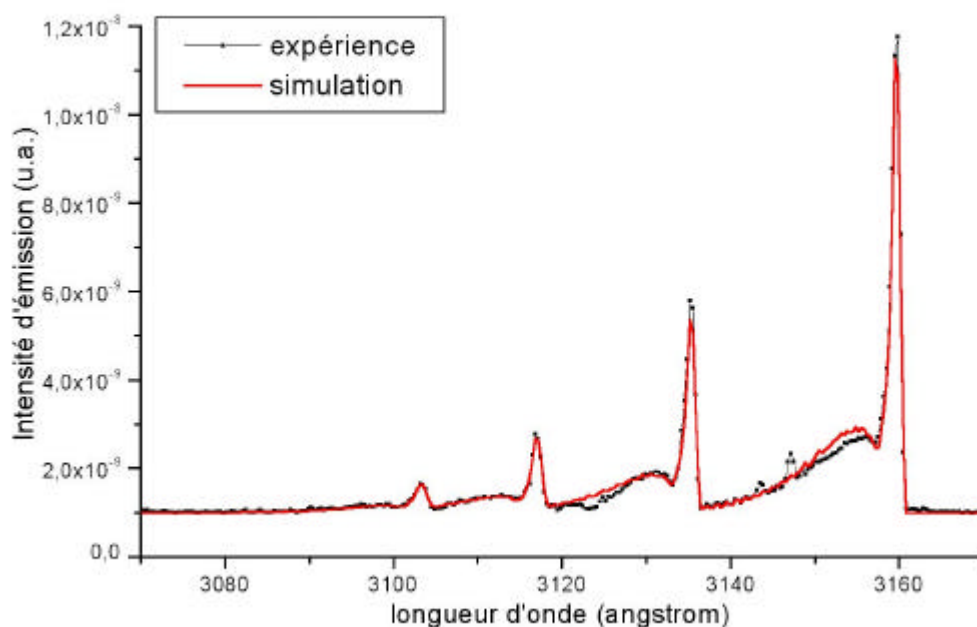


Figure 3-14 : Ajustement d'un spectre simulé avec un spectre expérimental. Gaz initial N_2 pur. Pression 2 mbar. Intensité de la décharge 60 mA. Spectre de 307,0 à 317,0 nm. Résolution 0,1 nm. Temps d'intégration 1s. 3 points de mesure par seconde. Température calculée : 493 K.

3.3.d. Détermination du champ électrique

Sur le réacteur ont été insérées deux sondes électrostatiques en tungstène distantes d'une distance $d = 15,8$ cm (Figure 3-15). Elles ont été réalisées de telle sorte que leurs extrémités se situent à la limite de la surface interne du réacteur. Elles permettent de mesurer la différence de potentiels plasma (Plasma Potential, V_p). Un voltmètre numérique Chauvin Arnoux C.A 5240G à grande impédance d'entrée ($2,3\text{ M}\Omega$) mesure la différence de potentiel ΔV_p entre ces deux sondes par l'intermédiaire d'une sonde de mesure haute tension Testec TT-HVP 40. Ensuite, le champ électrique E est déterminé selon la formule :

$$E = \frac{\Delta V_p}{d}$$

ΔV_p : différence de potentiels plasma en Volt

d : distance entre les 2 sondes de mesure exprimée en mètres.

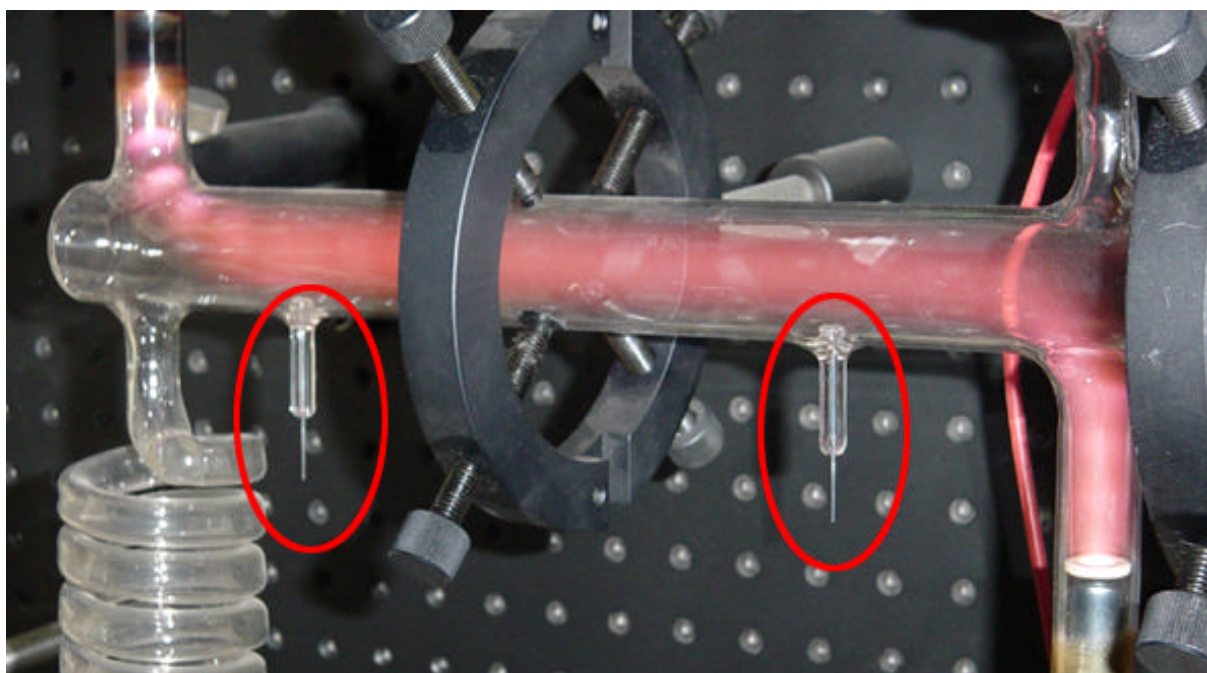


Figure 3-15 : sondes électrostatiques en tungstène insérées dans le réacteur (entourées sur la photo).

3.3.e. Détermination de la pression

La détermination expérimentale de la pression pose un problème. S'il est facile avec une sonde adaptée de mesurer la pression en régime statique (sans écoulement), la détermination d'une pression en régime dynamique est plus difficile. En effet, en régime dynamique, il existe des différences de pression entre les extrémités du réacteur mais aussi lors des changements de section (entre le réacteur et le serpentin, puis entre le serpentin et le tombac où s'effectue la mesure). La variation de pression d'une tranche cylindrique de gaz est donnée par la loi de Poiseuille (nous considérons un écoulement laminaire, isotherme et un gaz parfait visqueux) :

$$-\frac{dP}{dx} = \left(\frac{8\eta k T Q}{\rho m R^4} \right) \frac{1}{P}$$

P : Pression en Pa

x : longueur d'intégration sur le grand axe en m

R : rayon interne du tube en m

η : viscosité dynamique du gaz en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Q : débit en masse en kg.s^{-1}

m : masse d'une molécule en kg

k : constante de Boltzmann

T : température du gaz en K

Soit en intégrant par rapport à x sur la longueur du tube :

$$(P_2^2) - (P_1^2) = \frac{16\eta k T L Q}{\rho m R^4}$$

P_2 : pression en Pa en amont du tube de longueur L (en mètre)

P_1 : pression en Pa en aval du tube.

Aux débits envisagés, la différence de pression dans le réacteur est négligeable. Par contre, il existe un gradient de pression entre la sortie du réacteur et la jauge de mesure à cause du serpentin de verre qui possède une section inférieure à celle du réacteur. On détermine la pression réelle dans le réacteur par la formule suivante :

$$P_{réelle} = \sqrt{\frac{16\eta k T L Q}{\rho m R^4} + (P_{mesurée}^2)}$$

$\eta = 2,01.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

$m = 4,68.10^{-26} \text{ kg}$

$R = 5.10^{-3} \text{ m}$

$L = 1 \text{ m}$

D'où l'application numérique :

$$P_{réelle} = \sqrt{1,01 Q \cdot T + (P_{mesurée}^2)}$$

Pour vérifier les variations possibles de pression, nous avons effectué une série de calculs en fonction du débit d'entrée et de la pression mesurée en sortie du réacteur. Par exemple, Pour $L = 1$ m ; $R = 5$ mm ; $T = 300$ K ; $Q = 130$ sccm, nous avons mesuré une pression P_1 en aval de 0,86 mbar. La Loi de Poiseuille indique alors une pression en amont (c'est à dire dans le réacteur) de 2,16 mbar soit près d'un facteur 3 entre ces deux pressions. Ainsi, à chaque mesure de pression a été calculée la pression réelle dans le réacteur par l'intermédiaire de cette équation.

3.3.f. Détermination expérimentale du champ électrique réduit E/N_g

Par la détermination expérimentale du champ électrique E , de la distance entre les électrodes d , de la pression P et de la température du gaz T_g , nous pouvons alors déterminer le champ électrique réduit E/N_g , paramètre que nous pourrions comparer au modèle cinétique, en utilisant la relation des gaz parfaits :

$$P = N_g k T_g$$

P : pression totale dans le réacteur

N_g : densité du gaz

k : constante de Boltzmann

T_g : température du gaz

d'où, on en déduit que :

$$\frac{E}{N_g} = \frac{k T_g \cdot \Delta V_p}{P \cdot d}$$

3.3.g. Composition atomique des analogues d'aérosols. Rapports C/N et C/H

Les composés solides formés dans le réacteur sont récupérés sur les parois et sont scellés dans des sachets sous atmosphère protectrice d'azote. Ils sont ensuite envoyés au Service de Microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette pour une analyse atomique, par combustion et spectrométrie de masse, en carbone, hydrogène et azote. Le service de microanalyse fournit deux analyses du même échantillon permettant de tester la reproductibilité des mesures (avec une

incertitude inférieure à 2%). Par ailleurs, afin de vérifier la reproductibilité de l'expérience et de la procédure de collecte d'échantillon, trois expériences similaires ont été réalisées et les trois échantillons solides récupérés ont été analysés. Une incertitude de 3% sur les pourcentages atomiques a été constatée. Comparée aux variations mesurées par la suite dans différentes conditions de décharge, cette incertitude est tout à fait satisfaisante.

L'élément oxygène est aussi dosé pour déterminer la pollution potentielle des échantillons par l'air ambiant au cours du transport et de l'analyse. Les 30 échantillons solides analysés au cours de ce travail ont des pourcentages d'oxygène variant de 1,55 à 6,85%. Une analyse plus fine du traitement de ces échantillons montre que plus la date de la microanalyse est éloignée de la date de l'expérience, plus le taux d'oxygène augmente dans l'échantillon. Afin de vérifier ce point, nous avons analysé un même échantillon à un an d'intervalle alors que celui-ci ne se trouvait pas dans une atmosphère protectrice d'azote. Alors que les éléments carbone, hydrogène et azote présentent des pourcentages variant de 10%, la quantité relative d'oxygène a quasiment doublé, passant de 3,39 à 6,85%. Il est probable que l'eau présente dans l'atmosphère soit responsable de cette variation par hydratation des tholins. Ceci prouve bien l'intérêt d'un conditionnement sous atmosphère protectrice même si un taux résiduel d'oxygène est toujours présent dû principalement au temps d'attente entre l'expérience et la microanalyse.

3.4. Conclusion du chapitre 3

Nous avons décrit toutes les méthodes analytiques à notre disposition :

- spectroscopie d'absorption infrarouge ;
- spectroscopie d'émission UV-Visible ;
- détermination de la composition atomique des tholins ;
- détermination des paramètres physiques de l'expérience : température du gaz, champ électrique, pression dans le réacteur.

Ces techniques d'analyse nous permettent :

- de valider le modèle cinétique du plasma froid (chapitre 4) ;

- d'aboutir à la comparaison de l'énergie des électrons dans l'expérience et celle des photons arrivant dans la stratosphère de Titan (chapitre 4) ;
- de comprendre les mécanismes de formation des composés gazeux et solides dans le plasma en fonction des paramètres expérimentaux (chapitre 5).

Chapitre 4 : Validation du modèle. Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement énergétique du plasma.

"Depuis la Terre, on voit la Lune et depuis la Lune on voit la Terre. C'est la première exposition interactive de planètes."

Brève de comptoir.

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats concernant les propriétés énergétiques de la décharge, déterminées grâce au couplage entre le modèle et l'expérience.

Cette étude a un double objectif. Le premier est de **valider le modèle cinétique** en comparant les données expérimentales et théoriques du champ électrique réduit E/N_g dans différentes conditions de décharge. Le modèle détermine ensuite l'énergie déposée par les électrons dans le réacteur. Ceci permet d'atteindre le deuxième objectif : examiner la **représentativité de l'expérience** vis-à-vis du dépôt d'énergie dans l'atmosphère de Titan en comparant l'énergie des photons arrivant dans celle-ci et l'énergie électronique déposée dans le réacteur.

4.1. Présentation des cas d'étude

Afin de faciliter la compréhension du comportement du plasma et d'étudier ses processus physico-chimiques, nous avons choisi de réaliser une étude systématique en faisant varier un seul paramètre expérimental et de suivre son influence sur l'expérience. Les trois paramètres considérés sont :

- Présence du méthane
- Intensité de la décharge
- Pression totale dans le réacteur

Les réactions électroniques dans N_2 pur étant étudiées depuis plusieurs années dans le domaine de la physique du plasma, il nous a semblé judicieux d'effectuer une comparaison dans N_2 pur entre le modèle et l'expérience afin de valider leur couplage dans ce cas. Par la suite, la présence du méthane entraîne l'introduction de nouvelles réactions dans le code chimique. Il est alors intéressant de comparer les différences énergétiques observées par l'ajout de CH_4 et de vérifier si le modèle reste valide.

L'intensité de la décharge, régulée par le générateur HT et imposée par l'expérimentateur, varie de 20 mA (en dessous de cette valeur, la décharge n'est plus stable) à 100 mA (limite supérieure fournie par le générateur HT). Ce paramètre a été choisi car sa variation n'entraîne à

priori qu'une faible modification de E/N_g (l'intensité de la décharge est fonction de la densité électronique et non de l'énergie des électrons).

La pression dans le réacteur est fixée entre 0,1 et 10 mbar, limites imposées par le système de pompage et la stabilité du plasma (création d'un arc électrique aux pressions supérieures à 10 mbar). Les variations importantes des rapports C/N et C/H dans les tholins en fonction de la pression (Bernard *et al.* (2002), [7]) nous ont amenés à déterminer quelles pouvaient en être les causes en étudiant l'impact de ce paramètre sur le plasma.

4 cas sont étudiés (Tableau 4-1), ce qui représente 35 expériences (dont les valeurs numériques sont reportées dans le Tableau 4-2) :

- Décharge dans N_2 pur, variation de l'intensité de la décharge à 2 pressions différentes (0,93 mbar et 4,16 mbar)
- Décharge dans N_2/CH_4 , variation de l'intensité de la décharge à 2 pressions différentes (0,93 mbar et 4,16 mbar)

cas d'étude	gaz initial	I (mA)	P (mbar)	débit (sccm)
1	N2	20 --> 100	0,93	3,25
2	N2	30 --> 100	4,16	25
3	N2/CH4	20 --> 100	0,93	3,25
4	N2/CH4	20 --> 100	4,16	25

Tableau 4-1 : présentation des cas d'étude pour la détermination de E/N_g

Cependant nous allons voir que les différents paramètres expérimentaux sont interdépendants et qu'il est impossible de ne faire varier que l'un d'eux. C'est notamment le cas de la température du gaz qui varie fortement avec l'intensité de la décharge et avec la pression.

cas d'étude	gaz initial	I (mA)	Paff (mbar)	Preel (mbar)	Vp1 (V)	Vp 2 (V)	dVp (V)	T (K)	débit (sccm)	E/Ng exp (V.cm ²)	E/Ng mod (V.cm ²)	% erreur E/Ng
1	N ₂	20	0,86	0,92	417,3	677,3	260	328	3,25	8,42E-16	7,82E-16	7,12%
1	N ₂	30	0,86	0,92	452,4	696,8	244,4	355	3,25	8,52E-16		
1	N ₂	40	0,86	0,93	474,5	694,2	219,7	370	3,25	7,96E-16	7,02E-16	11,82%
1	N ₂	50	0,86	0,93	505,7	718,9	213,2	386	3,25	8,04E-16		
1	N ₂	55	0,86	0,93	520	725,4	205,4	400	3,25	8,00E-16		
1	N ₂	60	0,86	0,93	520	725,4	205,4	398	3,25	7,96E-16	5,50E-16	30,94%
1	N ₂	70	0,86	0,94	542,1	734,5	192,4	417	3,25	7,79E-16		
1	N ₂	80	0,86	0,94	552,5	743,6	191,1	421	3,25	7,80E-16	5,08E-16	34,91%
1	N ₂	90	0,86	0,94	566,8	746,2	179,4	440	3,25	7,63E-16		
1	N ₂	100	0,86	0,94	575,9	747,5	171,6	462	3,25	7,63E-16	4,93E-16	35,41%
2	N ₂	30	4,0	4,13	609,7	1021,8	412,1	429	25	3,89E-16	6,48E-16	-66,76%
2	N ₂	40	4,0	4,15	613,6	1028,3	414,7	491	25	4,46E-16		
2	N ₂	50	4,0	4,16	611	1015,3	404,3	511	25	4,51E-16	5,90E-16	-30,71%
2	N ₂	60	4,0	4,17	625,3	1017,9	392,6	548	25	4,69E-16		
2	N ₂	70	4,0	4,18	644,8	1028,3	383,5	588	25	4,90E-16	5,58E-16	-13,89%
2	N ₂	80	4,0	4,19	664,3	1037,4	373,1	612	25	4,95E-16		
2	N ₂	90	4,0	4,19	686,4	1046,5	360,1	632	25	4,93E-16	5,33E-16	-8,13%
2	N ₂	100	4,0	4,20	692,9	1040	347,1	655	25	4,92E-16	5,24E-16	-6,58%
3	N ₂ /CH ₄	20	0,86	0,92	442	746,2	304,2	321	3,25	9,65E-16	9,84E-16	-1,93%
3	N ₂ /CH ₄	30	0,86	0,92	471,9	750,1	278,2	336	3,25	9,21E-16		
3	N ₂ /CH ₄	40	0,86	0,92	494	752,7	258,7	356	3,25	9,04E-16	8,67E-16	4,13%
3	N ₂ /CH ₄	50	0,86	0,93	517,4	761,8	244,4	369	3,25	8,83E-16		
3	N ₂ /CH ₄	60	0,86	0,93	542,1	774,8	232,7	378	3,25	8,60E-16	9,02E-16	-4,86%
3	N ₂ /CH ₄	70	0,86	0,93	560,3	780	219,7	399	3,25	8,54E-16		
3	N ₂ /CH ₄	80	0,86	0,93	581,1	790,4	209,3	408	3,25	8,30E-16	8,57E-16	-3,20%
3	N ₂ /CH ₄	90	0,86	0,94	639,6	832	192,4	424	3,25	7,91E-16		
3	N ₂ /CH ₄	100	0,86	0,94	642,2	828,1	185,9	434	3,25	7,81E-16	8,23E-16	-5,41%
4	N ₂ /CH ₄	20	4,0	4,11	617,5	1123,2	505,7	358	25	4,00E-16	7,33E-16	-83,25%
4	N ₂ /CH ₄	30	4,0	4,12	648,7	1186,9	538,2	405	25	4,80E-16		
4	N ₂ /CH ₄	40	4,0	4,15	669,5	1196	526,5	481	25	5,55E-16	7,41E-16	-33,63%
4	N ₂ /CH ₄	50	4,0	4,16	683,8	1150,5	466,7	515	25	5,25E-16		
4	N ₂ /CH ₄	60	4,0	4,17	705,9	1127,1	421,2	565	25	5,18E-16	7,37E-16	-42,30%
4	N ₂ /CH ₄	70	4,0	4,18	720,2	1114,1	393,9	592	25	5,07E-16		
4	N ₂ /CH ₄	80	4,0	4,19	715	1105	390	624	25	5,27E-16	7,27E-16	-37,84%
4	N ₂ /CH ₄	90	4,0	4,21	730,6	1081,6	351	673	25	5,10E-16		
4	N ₂ /CH ₄	100	4,0	4,21	722,8	1066	343,2	683	25	5,06E-16	7,14E-16	-41,14%

Tableau 4-2 : Récapitulatif des valeurs numériques déterminées pour les 4 cas d'étude.

Vp1 : potentiel de la première sonde en Volt ; **Vp2** : potentiel de la deuxième sonde en Volt ;

dVp : Vp2 - Vp1 en Volt ; **T** : température du gaz en degré Kelvin ; **I** : intensité de la décharge en mA ;

Paff : pression affichée en sortie du réacteur en mbar ; **Preel** : pression réelle dans le réacteur déterminée par la loi de Poiseuille (Chapitre 3) ; **débit** : débit de gaz initial entrant dans le réacteur en sccm ;

E/Ng exp : détermination expérimentale du champ électrique réduit en V.cm² ; **E/Ng mod** : détermination par le modèle du champ électrique réduit en V.cm² ; **% erreur E/Ng** : pourcentage d'erreur entre le modèle et l'expérience.

4.2. Variation de la température du gaz en fonction des paramètres expérimentaux

Dans les différents cas d'étude, la température du gaz a été déterminée expérimentalement, ce paramètre étant nécessaire pour le fonctionnement du modèle théorique. La Figure 4-1 présente la température du gaz dans les 4 cas étudiés (valeurs regroupées dans le Tableau 4-3).

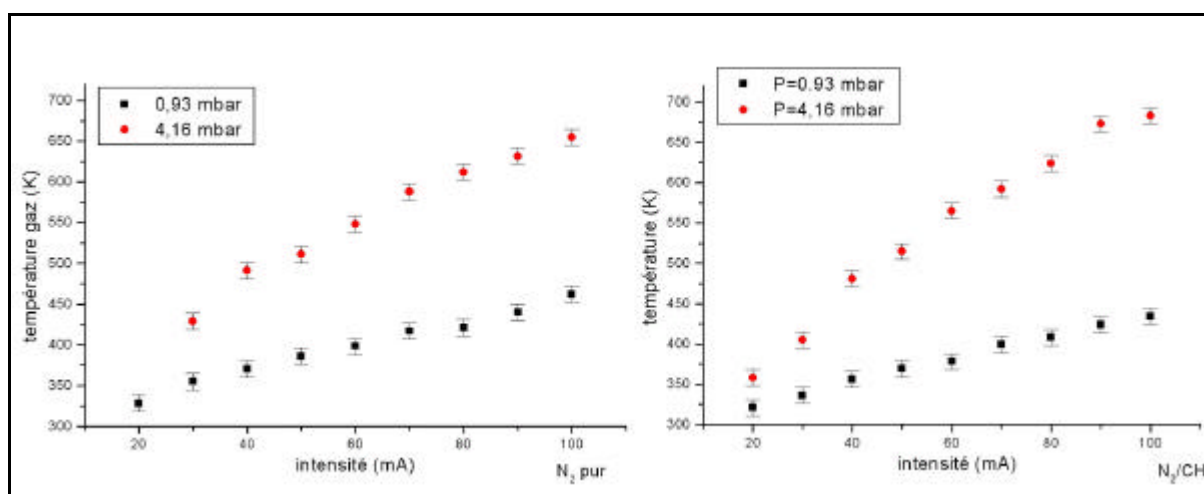


Figure 4-1 : variation de la température du gaz en fonction de l'intensité de la décharge, à deux pressions différentes, dans N₂ pur et N₂/CH₄ (98/2). L'incertitude, due à l'ajustement du spectre simulé de N₂(C-B) sur le spectre expérimental, est de 10K.

Cas d'étude	gaz initial	I (mA)	P (mbar)	Température (K)	Variation de la température
1	N2	30 → 100	0,93	355 → 462	29%
2	N2	30 → 100	4,16	429 → 655	53%
3	N2/CH4	30 → 100	0,93	336 → 434	29%
4	N2/CH4	30 → 100	4,16	405 → 683	69%

Tableau 4-3 : températures minimales et maximales du gaz dans les différents cas d'étude.

Nous remarquons tout d'abord une variation importante de la température en fonction des paramètres expérimentaux. Pour expliquer cela, revenons sur les processus de chauffage du gaz. Il en existe deux sources :

- Collisions élastiques entre les molécules d'azote et les électrons d'énergie comprise principalement entre 2 et 4 eV (d'après la section efficace de collision élastique, Figure 4-2), c'est-à-dire de faible énergie.

- Collisions $v-t$: transfert de l'énergie de translation (énergie cinétique) d'une espèce, principalement $N(^4S)$, vers des niveaux vibrationnels de la molécule d'azote.

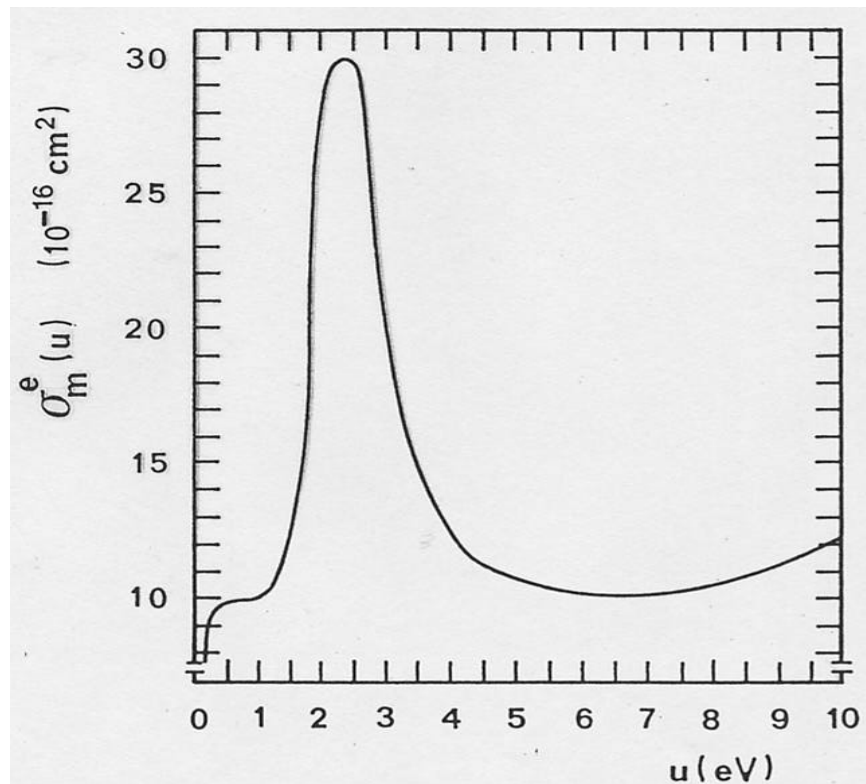


Figure 4-2 : section efficace de collision électronique élastique avec N_2 (Pitchford and Phelps (1982), [114]).

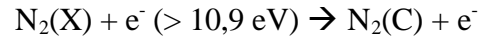
4.2.a. Influence du courant électrique

L'intensité de la décharge est proportionnelle à la densité des électrons. L'augmentation de l'intensité électrique provoque une augmentation de la densité électronique ce qui entraîne une hausse des collisions élastiques électroniques avec les espèces neutres. Ceci a pour conséquence une augmentation importante de la température avec le courant.

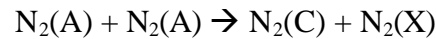
4.2.b. Influence de la pression

L'accroissement de la pression totale dans le réacteur provoque une augmentation de la densité des espèces neutres. Ainsi, par le même raisonnement que précédemment, les collisions électroniques sont plus nombreuses, d'où une augmentation de la température.

Mais, il se pourrait qu'à une pression plus élevée, l'équilibre entre la température rotationnelle de $N_2(C)$ et celle de $N_2(X)$ (équivalente à la température du gaz T_g , voir chapitre 3, section 3.3.c) ne soit plus observé. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la température rotationnelle de $N_2(C)$ peut être considérée comme égale à celle de $N_2(X)$ car le principal processus de formation de $N_2(C)$ est une collision électronique, qui ne change pas la distribution énergétique des niveaux rotationnels :



Or, l'énergie des électrons diminuant lorsque la pression augmente, il existe un second processus de formation de $N_2(C)$ qui devient prépondérant par l'intermédiaire de l'espèce excitée $N_2(A)$:



$N_2(A)$ n'a pas obligatoirement une température rotationnelle égale à celle de $N_2(X)$. Il n'y a donc plus de corrélation entre la température rotationnelle de $N_2(C)$ et celle de $N_2(X)$. Par conséquent, la température mesurée à partir de $N_2(C)$ ne correspondrait plus à la température du gaz. Ceci pourrait alors entraîner une erreur dans les sorties du modèle cinétique. Afin d'évaluer cette erreur, un test de sensibilité devra être réalisé avec comme paramètre la température du gaz.

4.2.c. Influence du méthane

Deux facteurs sont responsables d'une diminution de la température avec l'introduction du méthane dans le gaz initial :

Comme nous le verrons à la section 4.3.b.b , l'introduction du méthane entraîne une augmentation du champ électrique réduit E/N_g . Cela a pour conséquence une augmentation du nombre d'électrons énergétiques (supérieurs à 12 eV) et une diminution de celui des électrons de faible énergie. La température du gaz dépendant des collisions électroniques élastiques (générées par les électrons de faible énergie), celle ci diminue donc avec l'ajout du méthane.

De plus, l'ajout du méthane entraîne l'augmentation du nombre d'atomes d'azote $N(^4S)$ (la diminution de $N_2(A)$, voir chapitre 5 section 5.2. , entraîne une augmentation de $N(^4S)$ d'après la réaction : $N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X, 6 \leq v \leq 9) + N(^2P)$; $N(^4S)$ n'est alors plus détruit par cette

réaction et sa quantité est donc plus importante). Ceci a pour effet de dépeupler les niveaux vibrationnels par les processus de transfert d'énergie v-t :



Ce dépeuplement vibrationnel entraîne une diminution des transferts v-t entre des molécules d'azote, d'où une diminution de la température du gaz.

Une très légère diminution est effectivement observée à faible pression (0,93 mbar). Par contre, à plus forte pression, le phénomène n'est plus remarqué. Par le même raisonnement que dans la section précédente, ceci serait dû à la difficulté de la détermination expérimentale de la température du gaz à forte pression, évoqué plus haut. Les comparaisons ne sont alors pas possibles dans ce domaine de pression.

4.2.d. Conséquences

Les variations de température en fonction des paramètres expérimentaux entraînent plusieurs conséquences :

- La détermination de la température à pression élevée (4 mbar) n'est plus possible en raison de l'inégalité entre la température du gaz et la température rotationnelle de $\text{N}_2(\text{C})$. En conséquence, le couplage modèle-expérience en est affecté et il faut alors en tenir compte dans l'interprétation des résultats à ces pressions.
- Intervenant dans la loi de Poiseuille (voir chapitre 3, section 3.3.e), une variation de température implique une évolution du gradient de pression entre le réacteur et la sonde de pression. La pression réelle dans le réacteur a alors été calculée et intégrée au modèle théorique pour calculer E/N_g .
- Une variation des constantes cinétiques qui dépendent de la température. Le module chimique a pris en compte ces variations de températures afin de déterminer les constantes cinétiques pour le calcul de l'abondance des espèces présentes dans le plasma.

4.3. Champ électrique réduit E/N_g .

4.3.a. Validation du modèle théorique

La Figure 4-3 compare les valeurs expérimentales et théoriques de E/N_g dans les 4 cas étudiés.

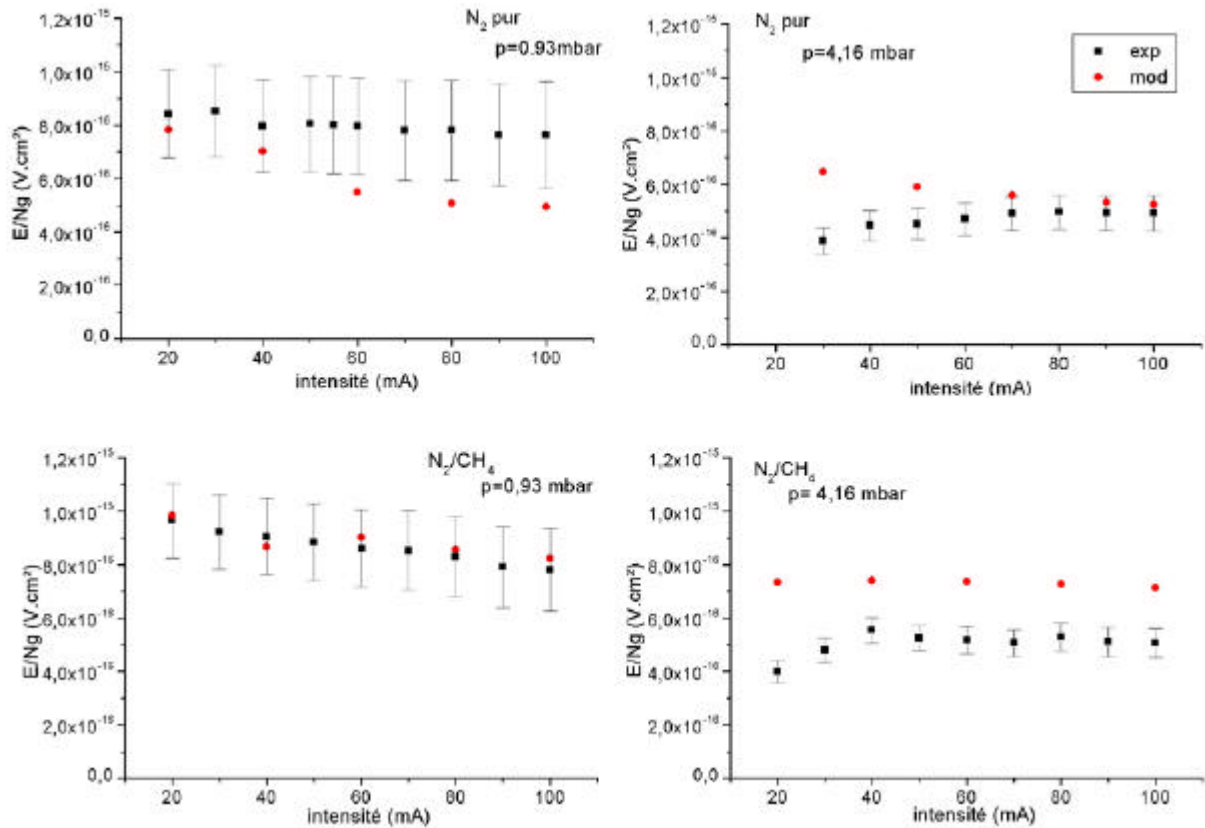


Figure 4-3 : variations de E/N_g en fonction du courant électrique dans N_2 pur (en haut) et N_2/CH_4 (en bas) pour $p=0,93$ mbar (à gauche) et $p=4,16$ mbar (à droite). Comparaison entre le modèle (points) et l'expérience (carrés avec barres d'incertitudes).

Les valeurs expérimentales sont données avec des incertitudes de l'ordre de 20%, ce qui est principalement dû aux difficultés expérimentales de la détermination de la température du gaz, de la différence de potentiel du plasma et de la pression dans le réacteur (exposées au chapitre 3). Par ailleurs, un grand nombre d'expériences ont été réalisées (plus de 300) et des variations de 5% seulement sur E/N_g ont été observées sur des cas d'étude similaires, ce qui démontre une reproductibilité satisfaisante des expériences.

Avant d'expliquer les variations de E/N_g en fonction des différents paramètres, nous constatons que, globalement, les valeurs expérimentales et modélisées de E/N_g sont en bon accord avec des différences dans un rapport maximum de 1,8.

A faible pression (0,93 mbar), un très bon accord existe entre le modèle et l'expérience, malgré un léger écart dans N_2 pur à courant élevé. Celui ci n'est plus observé dans N_2/CH_4 .

A pression plus élevée (4,16 mbar), les valeurs théoriques sont supérieures aux valeurs expérimentales. Trois causes peuvent expliquer ces différences :

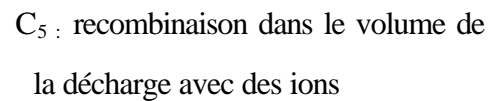
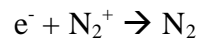
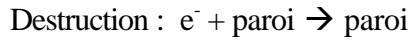
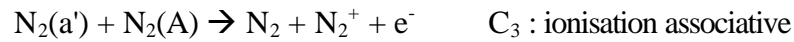
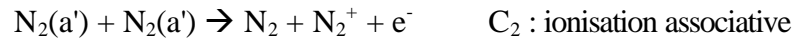
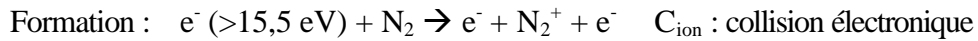
- La température du gaz n'est pas égale à la température rotationnelle mesurée de $N_2(C)$. La valeur expérimentale de E/N_g n'est alors plus valable et le modèle théorique, qui utilise la température du gaz comme paramètre d'entrée, ne peut déterminer valablement E/N_g .
- Les écarts observés à faible courant s'expliquent par une condition non stationnaire de la décharge (voir section 4.3.b.c ci-dessous). La cause est alors expérimentale et ne provient pas du modèle théorique.
- Dans la décharge N_2/CH_4 , en plus du problème expérimental à faible courant, le modèle surestime E/N_g d'environ 40%, écart non observé dans N_2 pur. La cause peut être des réactions non prises en compte dans le modèle ou des réactions dont les constantes cinétiques sont à réévaluer. Ces hypothèses sont vérifiées dans le chapitre 5 avec l'étude de l'évolution des espèces présentes dans le plasma et leur accord entre l'expérience et le modèle.

Pour résumer, le modèle peut être validé de manière satisfaisante (dans le cas N_2/CH_4 , $P=0,93$ mbar, les différences observées sont inférieures à 5%) en tenant compte cependant d'une surestimation de E/N_g par le modèle à forte pression.

4.3.b. Variation de E/N_g en fonction des paramètres expérimentaux

Afin de comprendre les variations du champ électrique réduit E/N_g en fonction des différents paramètres, il faut revenir sur le fonctionnement de la décharge.

Dans N_2 pur, nous avons les réactions suivantes de formation et de destruction des électrons:



Une condition du plasma en régime stationnaire est que la décharge doit maintenir l'équilibre entre les taux de production et de destruction des électrons afin d'avoir un plasma neutre. D'où l'équation cinétique suivante :

vitesse de formation des électrons = vitesse de destruction des électrons

$$\Leftrightarrow n_e [N_2] C_{ion} + [N_2(a')]^2 C_2 + [N_2(a')][N_2(A)] C_3 = n_e D_4 + n_e [N_2^+] C_5$$

avec :

n_e : densité électronique

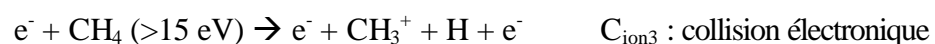
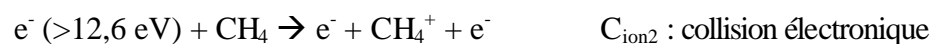
$[X]$: concentration de l'espèce X

C_{ion} , C_2 , C_3 , C_5 : constantes cinétiques des réactions considérées

D_4 : coefficient de diffusion aux parois

Afin de vérifier cette condition, le seul paramètre sur lequel le plasma peut agir directement est la constante d'ionisation C_{ion} en faisant varier le nombre d'électrons énergétiques, c'est-à-dire ayant une énergie supérieure à 15,5 eV. La décharge impose le champ électrique réduit E/N_g relié directement à la FDEE. C_{ion} étant le recouvrement de la section efficace de réaction par la FDEE, la variation de cette dernière entraîne un changement de la valeur de C_{ion} .

Dans le cas de N_2/CH_4 , il faut rajouter deux réactions supplémentaires de formation des électrons :



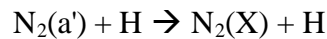
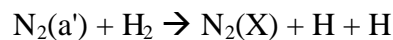
4.3.b.a Influence de la pression

La diminution du libre parcours moyen des électrons avec la pression²⁷ provoque une baisse de leur énergie. De plus, l'accroissement de la pression entraîne l'augmentation de N_g . On observe ainsi une diminution de E/N_g . Ceci n'est qu'une explication simplifiée. En effet, la variation de E/N_g impliquent une modification des valeurs de constantes cinétiques (notamment des réactions à trois corps qui deviennent plus importantes) et des modifications de concentrations d'espèces ($N_2(A)$, $N(^4S)$, $N_2^+ \dots$) qui vont à leur tour modifier la valeur de E/N_g .

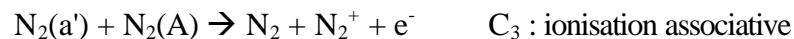
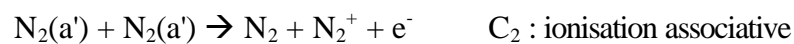
4.3.b.b Influence du méthane

En comparant E/N_g entre N_2 pur et N_2/CH_4 , on constate une augmentation de sa valeur lors de l'ajout du méthane.

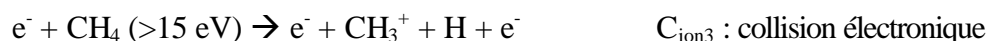
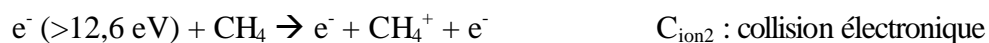
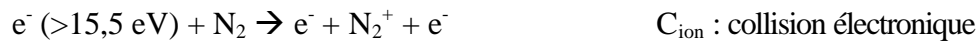
La dissociation du méthane dans le plasma va générer H_2 et H qui vont à leur tour participer à des collisions binaires avec $N_2(a')$:



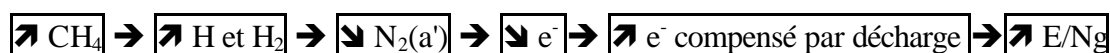
Ces réactions entraînent une diminution de $N_2(a')$. Or, cette espèce participe à la formation des électrons dans la décharge selon les équations :



Afin de compenser cette diminution de production d'électrons, la décharge va augmenter le taux de création des électrons par l'intermédiaire des réactions suivantes :



en accroissant la densité d'électrons d'énergie $> 12,6 \text{ eV}$. Cela entraîne une augmentation du champ électrique réduit E/N_g . Cette explication est résumée ci-dessous :



4.3.b.c Influence du courant électrique

Le modèle indique une légère décroissance de E/N_g avec le courant électrique.

On suppose en première approximation que la vitesse de destruction des électrons est constante avec le courant (diffusion aux parois et recombinaison avec des ions dans le volume de la décharge). La vitesse de formation doit alors être constante pour satisfaire la condition d'équilibre de la décharge à l'état stationnaire. Or, le principal processus de formation des électrons est :



La vitesse de cette réaction $v = n_e [\text{N}_2] \text{C}_{\text{ion}}$ doit rester constante. Or, lorsque le courant électrique augmente, la densité électronique n_e s'accroît. Afin de contrebalancer cette variation, la décharge doit diminuer la constante de réaction C_{ion} en abaissant le nombre d'électrons d'énergies supérieures à 15,5 eV. E/N_g voit alors sa valeur diminuer.

Dans le cas d'une pression élevée (4,16 mbar), on observe par contre expérimentalement une augmentation de E/N_g avec le courant. Celle-ci est plus prononcée dans N_2/CH_4 à faible intensité (entre 20 et 50 mA). Dans ce dernier cas, cet accroissement brusque peut être expliqué par une condition non stationnaire de la décharge. En effet, l'augmentation de la pression entraînant une diminution de l'énergie des électrons, la vitesse de dissociation du méthane diminue par abaissement de la constante cinétique. De plus, la densité du méthane est plus élevée. A des courants trop faibles, la densité électronique n'est alors pas suffisante pour dissocier tout le méthane présent.

En augmentant l'intensité électrique, la densité électronique s'accroissant, la dissociation du méthane sera plus efficace, de la même manière qu'on introduirait un taux plus élevé de CH_4 dans le gaz initial. On observe alors les mêmes processus que décrits ci-dessus avec l'ajout du méthane en observant une augmentation de E/N_g . Puis, à partir de 40 mA, les électrons dissocient totalement le méthane introduit. On se retrouve ainsi dans des conditions stationnaires de décharge.

²⁷ Voir chapitre 3, section 3.2.a. sur le libre parcours moyen.

Cette condition non-stationnaire de la décharge est confirmée par l'analyse de spectroscopie IR des produits gazeux formés dans la décharge. Le méthane y est présent dans des conditions de faible intensité et de forte pression.

On constate par ailleurs que le modèle prévoit un abaissement de E/N_g plus faible en fonction du courant électrique dans le cas d'une pression élevée. Regardons les processus de formation des électrons (section 4.3.b. ci-dessus). A plus forte pression, l'énergie des électrons est plus faible, les réactions d'ionisation associative C_2 et C_3 deviennent prépondérantes par rapport à la collision électronique C_{ion} . Ainsi, le plasma n'a plus de "contrôle" sur cette dernière réaction et va agir sur d'autres réactions électroniques pour s'autoréguler (réactions présentées au chapitre 3, section 3.2.b.a). Les réactions étant nombreuses, il devient alors difficile de comprendre ces comportements énergétiques.

4.4. Fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans N_2/CH_4

La répartition de l'énergie des électrons dans le plasma est régi par les collisions électroniques ayant lieu dans le réacteur. La Fonction de Distribution de l'Energie des Electrons (FDEE), qui définit cette répartition, répond à trois objectifs :

- Décrire le comportement énergétique des électrons en fonction des paramètres expérimentaux et vérifier leur cohérence avec les variations de E/N_g .
- Comparer l'énergie électronique dans le plasma et l'énergie photonique reçue dans l'atmosphère de Titan afin d'examiner de la représentativité de la simulation vis à vis de la chimie atmosphérique de Titan.
- Permettre par la suite au modèle de déterminer les constantes cinétiques des réactions électroniques.

Cas d'étude	gaz initial	I (mA)	P (mbar)
3	N_2/CH_4	20	0,93
3	N_2/CH_4	100	0,93
4	N_2/CH_4	20	4,16
4	N_2/CH_4	100	4,16

Tableau 4-4 : conditions expérimentales pour lesquelles a été calculée la FDEE.

La FDEE est calculée dans 4 conditions de décharge présentées dans le Tableau 4-4. Des erreurs liées aux mesures expérimentales ont été observées précédemment à une pression élevée (4,16 mbar). La FDEE calculée à cette pression n'est donc pas représentative de la réalité. Cependant, les écarts observés entre les valeurs de E/N_g théorique et expérimentales à cette pression sont dans un rapport inférieur à 2. Nous estimons alors que le comportement énergétique du plasma déterminé dans ces conditions doit être proche de la réalité.

L'unité de la FDEE est eV^{-1} et est normalisée à 1, telle que :

$$\int_0^{\infty} f(u) du = 1 \quad \text{avec :}$$

u : énergie

$f(u)$: FDEE

La Figure 4-4 présente la FDEE pour $I=20$ et $I=100$ mA à deux pressions différentes (0,93 mbar, Figure 4-4 (a) et 4,16 mbar, Figure 4-4 (b)). La forme des FDEE indique un dépôt principal d'énergie compris entre 0 et 3 eV, un dépôt entre 3 et 10 eV et un dernier au-dessus de 10 eV.

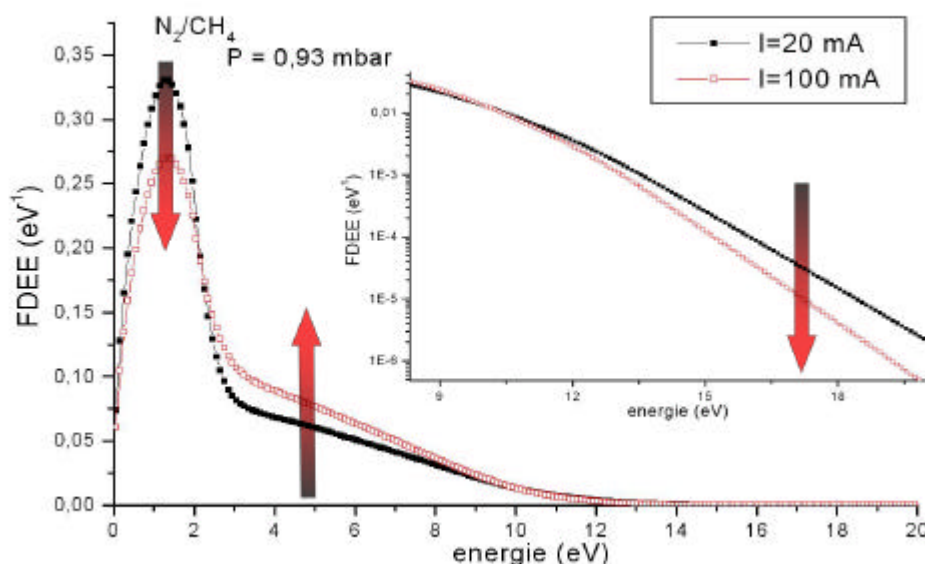


Figure 4-4 (a) : Fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans une décharge N_2/CH_4 (98/2) à une pression de 0,93 mbar pour deux intensités électriques : 20 mA et 100 mA. En haut à droite se trouve un agrandissement de la gamme d'énergie 9 – 20 eV afin d'observer le comportement de la FDEE dans cette zone. Les flèches indiquent les variations observées de 20 mA à 100 mA.

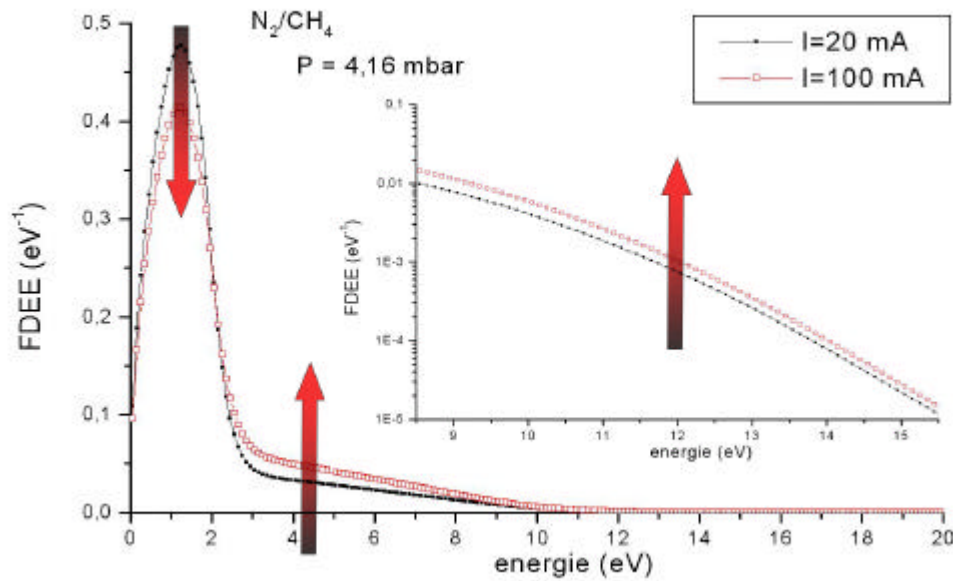


Figure 4-4(b) : Fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans une décharge N_2/CH_4 (98/2) à une pression de 4,16 mbar pour deux intensités électriques : 20 mA et 100 mA.

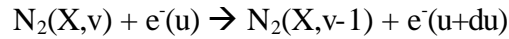
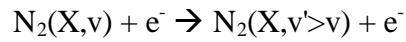
Avant d'analyser les variations observées de la FDEE, expliquons très succinctement la forme de la fonction :

- Les électrons d'énergie élevée (>10 eV environ) sont créés par la décharge en augmentant E/N_g afin de respecter l'équilibre à l'état stationnaire entre formation et destruction d'électrons.
- Les électrons de moyenne énergie (entre 3 et 10 eV) proviennent principalement des collisions super élastiques : les molécules de $N_2(X,v)$ cèdent leur énergie vibrationnelle aux électrons de faible énergie (inférieure à 3 eV).
- La densité des électrons de faible énergie (<3 eV) est une conséquence des deux précédents processus : Si des électrons de forte énergie sont créés, le nombre d'électrons de faible énergie va alors diminuer et inversement.

4.4.a. Influence du courant électrique

Dans les deux cas de pressions considérés, nous observons une diminution du nombre d'électrons de faible énergie et une légère augmentation de celui des électrons de moyenne énergie avec le courant.

Cet effet est dû à deux processus de collisions électroniques. Le premier est un processus d'excitation des niveaux vibrationnels de la molécule d'azote (processus e-v) et le second un processus de collisions super-élastiques :



Ainsi, lorsque le courant augmente, les processus e-V deviennent plus importants et la concentration des molécules vibrationnellement excitées augmente. Dans ce cas, ces molécules fournissent de l'énergie aux électrons par les collisions super-élastiques. La FDEE augmente alors dans la gamme d'énergies 3-10 eV et baisse dans les énergies plus faibles.

Cependant, le comportement de la FDEE au-dessus de 10 eV (observé sur l'agrandissement des figures) est différent selon la pression considérée. Dans le cas d'une faible pression, nous constatons que la densité des électrons d'énergie supérieure à 10 eV diminue lorsque l'intensité augmente. Comme nous l'avons vu en section 4.3.b.c , afin d'établir un état stationnaire, la décharge diminue la production d'électrons d'énergie supérieure à 10,6 eV en abaissant E/N_g . Ainsi, la diminution avec le courant de ces électrons énergétiques observée sur la FDEE est bien cohérente avec l'abaissement de E/N_g . Ceci n'est pas le cas à plus forte pression, où les électrons de haute énergie ont une proportion très légèrement plus forte à courant élevé. Ceci est dû aux processus expliqués en section 4.3.b.c de conditions non stationnaires de la décharge.

4.4.b. Influence de la pression

En comparant les FDEE aux deux pressions considérées (Figure 4-5), on constate une augmentation du taux d'électrons de faible énergie et une diminution du nombre d'électrons d'énergie supérieure à 2 eV avec la pression. Ce résultat confirme la baisse de E/N_g avec la pression observée en section 4.3.b.a due à la diminution du libre parcours des électrons.

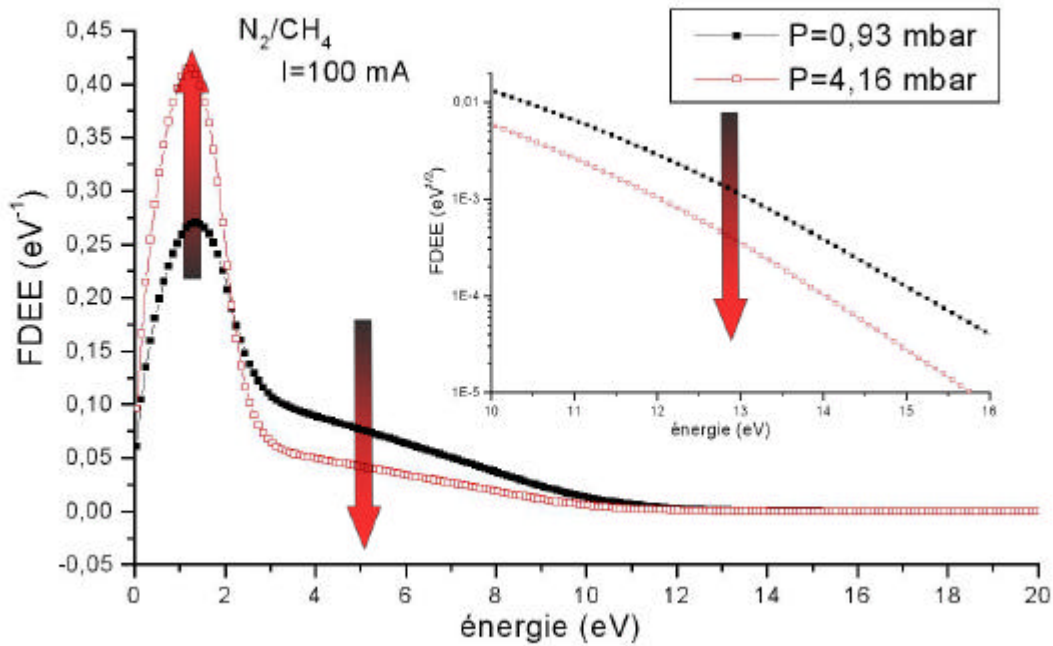


Figure 4-5 : Fonction de distribution de l'énergie des électrons (FDEE) dans une décharge N_2/CH_4 (98/2) à une intensité de 100 mA pour deux pressions : 0,93 et 4,16 mbar. Les flèches indiquent les variations observées de 0,93 à 4,16 mbar.

4.4.c. Comparaison avec le spectre solaire

Afin de comparer l'énergie déposée par les électrons dans le plasma et l'énergie déposée dans la stratosphère déposée par les photons du soleil, nous avons calculé la puissance déposée par ces deux sources d'énergie par unité de surface :

- Le flux énergétique solaire déposé dans la stratosphère de Titan est égal à 15 W.m^{-2} (environ 1,1% du flux solaire reçue sur Terre). Le spectre solaire (Tartag *et al.* (2001), [144] et références incluses) a été normalisé à 15 W.m^{-2} , afin d'avoir l'intégrale de l'énergie solaire sur tout le domaine de longueur d'onde égale à la puissance énergétique totale déposée dans l'atmosphère de Titan.
- Les FDEE des 4 cas étudiés précédemment, initialement normalisées à 1, ont été multipliées par la puissance totale déposée par les électrons sur une section du réacteur cylindrique (P_{tot} exprimée en W.m^{-2}). Le champ électrique étant constant selon le grand axe du cylindre, nous pouvons alors en déduire que la puissance totale des électrons dans le réacteur est :

$$P_{\text{tot}} \text{ (W)} = P_{\text{mes}} \cdot (L/d)$$

P_{tot} : puissance totale fournie par les électrons dans le réacteur exprimée en Watt.

$P_{\text{mes}} = dV_p \cdot I$: puissance mesurée aux bornes des sondes électrostatiques exprimée en Watt.

L : longueur totale du réacteur. $L = 3.10^{-1} \text{ m}$

d : distance entre les deux sondes électrostatiques. $d = 15,8.10^{-2} \text{ m}$

Nous avons alors la relation suivante :

$$P_{\text{tot}} \text{ (W.m}^{-2}\text{)} = P_{\text{tot}} \text{ (W)} / \pi R^2$$

R : rayon du réacteur (cylindrique). $R = 1,25.10^{-2} \text{ m}$.

La Figure 4-6 montre la comparaison entre les puissances reçues par unité de surface dans la décharge dans les 4 cas étudiés précédemment et la puissance reçue dans l'atmosphère de Titan par unité de surface. Nous observons tout d'abord une puissance très supérieure des électrons dans la décharge par rapport aux photons reçus sur Titan. Si nous regardons les puissances reçues dans le domaine correspondant aux processus de dissociation du méthane et de l'azote (autour de 100 nm), la simulation expérimentale fournit une puissance plus importante d'un facteur de l'ordre de 10^8 par rapport aux photons UV sur Titan.

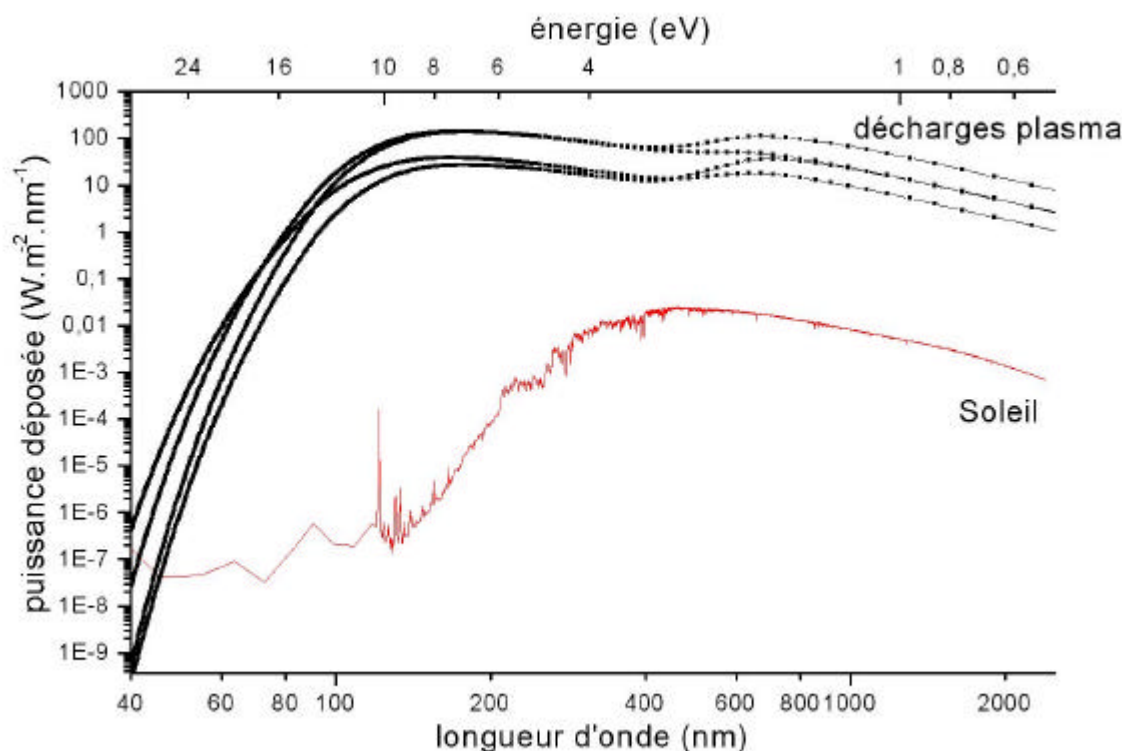


Figure 4-6 : comparaison entre la puissance énergétique déposée par le soleil sur Titan exprimée en $W.m^2.nm^{-1}$ (Tartag et al. (2001), [144] et références incluses) et les puissances déposées par les électrons dans la décharge dans les 4 conditions étudiées précédemment. L'intégrale de la puissance solaire reçue est égale au flux solaire reçu sur Titan ($15W.m^{-2}$); les intégrales des puissances relatives aux décharges plasmas sont égales à la puissance des électrons déposée sur une section cylindrique du tube, par unité de surface.

Cependant, les constantes de réactions sont déterminées par recouvrement entre l'énergie déposée et la section efficace des réactions. Il faut alors comparer les sections efficaces des réactions électroniques et photoniques.

Les sections efficaces de dissociation du méthane sont présentées sur la Figure 4-7 :

- Concernant l'absorption UV, très intense, la bande Lyman α à 122 nm (10,16 eV) du spectre solaire est quasiment la seule à pouvoir dissocier le méthane. A cette énergie, la section efficace d'absorption est maximale (environ $2.10^{-17} cm^2$).
- Pour les processus électroniques, les valeurs de section efficace indiquent que les électrons d'énergie supérieure à 10 eV peuvent dissocier le méthane. Or, les FDEE montrent que nous pouvons négliger les électrons d'énergie supérieure à 20 eV. La section efficace de dissociation électronique est alors comprise entre 4.10^{-17} et $2,7.10^{-16} cm^2$, soit environ un ordre de grandeur supérieur à la section efficace d'absorption UV.

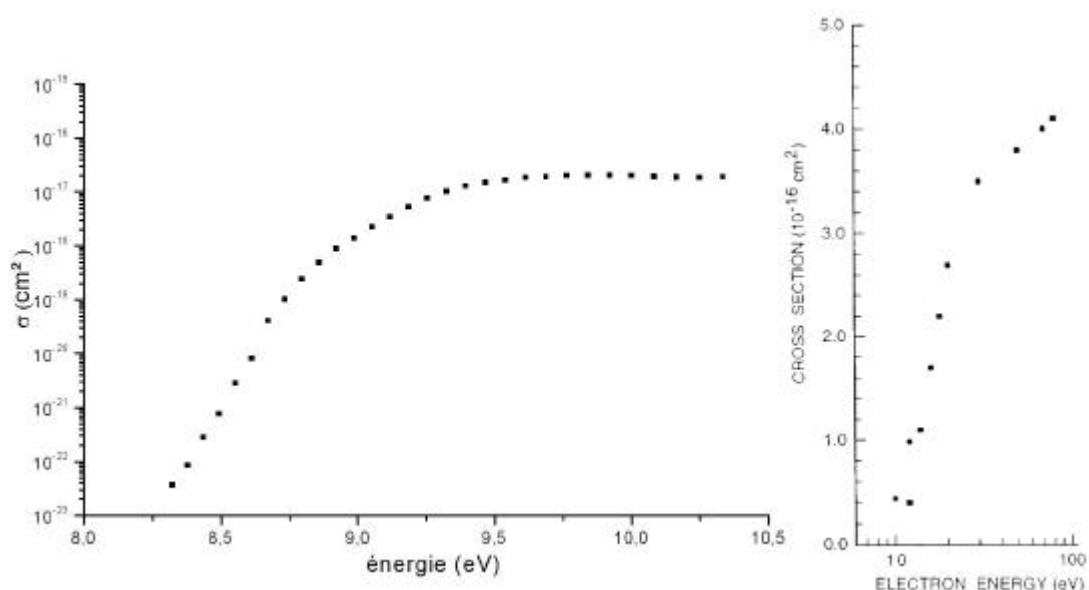


Figure 4-7 : à gauche : section efficace d'absorption de photons du méthane (d'après Calvert and Pitts (1966), [18] et Mount et al. (1977), [96]). A droite : section efficace de dissociation totale du CH_4 par impact électronique (Motlagh and Moore (1998), [95]).

Ainsi, avec une puissance supérieure de 10^8 fois par rapport aux photons UV sur Titan et avec une section efficace 10 fois plus forte, la dissociation du méthane dans nos simulations expérimentales est 10^9 fois plus importante par rapport à celle ayant lieu dans l'atmosphère de Titan. Ce calcul approché est cohérent avec le fait que les simulations expérimentales par décharge électrique génèrent très rapidement des composés solides.

Comparons maintenant le taux de production des tholins produits dans l'expérience et le taux de production des aérosols déduit des observations de l'albédo de Titan dans le visible (McKay *et al.* (2001), [90]). Les expériences, selon les paramètres expérimentaux produisent entre 10 et 100 mg de tholins par jour. Ce dépôt s'effectuant sur une surface de 60 cm^2 environ, la production varie entre $2 \cdot 10^{-9}$ et $2 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur Titan, la production d'aérosols est estimée entre $5 \cdot 10^{-15}$ et $2 \cdot 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. L'expérience a alors un taux de production de composés solides entre 10^5 et $4 \cdot 10^6$ fois plus élevé que sur Titan. Ramenée à "l'efficacité" de la dissociation du méthane calculée ci-dessus, le taux de production expérimentale de composés solides est entre 250 et 10^4 fois moins élevé que sur Titan.

Nous pouvons proposer trois causes provoquant ce taux de production moins élevé dans l'expérience :

- Les électrons créés dans la décharge cèdent une partie de leur énergie par réaction avec des molécules d'azote. Ceux-ci ne sont alors plus disponibles pour dissocier le méthane.
- Des pertes d'énergie des électrons peuvent avoir lieu sur les parois du tube, entraînant d'une part le chauffage du tube (ce qui est constaté) et d'autre part une diminution du nombre d'électrons susceptibles de dissocier le méthane et l'azote.
- Les tholins sont déposés sur les parois du tube mais une partie de ces composés solides doivent être emportés par le flux de gaz, diminuant ainsi la quantité de solide récupéré.

Par contre, un effet de paroi pourrait engendrer une production supplémentaire de tholins et s'opposer alors aux effets précédents. Des réactions de chimie hétérogènes ont lieu entre la surface interne du réacteur et les composés gazeux. La simulation expérimentale à débit de gaz, développée initialement par Coll (1997), [21] a été conçue pour limiter ces effets de parois. Le rapport λ/R (rapport entre le libre parcours moyen d'une espèce neutre λ et le rayon interne du réacteur R) traduit l'importance de ces effets sur la chimie du plasma. Ce rapport est estimé à environ 2,2 dans notre expérience, soit 25 fois inférieur à celui de l'expérience de Thompson *et al.* (1991), [145]. Nous pouvons alors considérer que seule une faible proportion de molécules gazeuses réagissent avec les parois du tube.

4.5. Conclusions du chapitre 4

La détermination de l'énergie déposée par les électrons dans le plasma est une première approche indispensable à la compréhension des processus énergétiques se déroulant dans le réacteur. La comparaison entre la puissance apportée par les électrons dans le plasma et les photons arrivant dans la stratosphère de Titan n'est cependant pas aisée. Même si l'apport d'énergies supérieures à 8,3 eV ($\lambda < 150$ nm) est beaucoup plus important dans la simulation expérimentale (10^8 fois), des études complémentaires doivent être effectuées afin d'avoir une analyse plus fine sur la représentativité de la simulation sur un plan énergétique :

- Détermination de l'énergie disponible dans la stratosphère à l'aide d'un calcul de transfert radiatif. En effet, l'énergie reçue dans l'atmosphère de Titan varie en fonction de l'altitude

du fait de l'absorption d'une partie du rayonnement par des composés présents dans l'atmosphère. Le modèle de transfert radiatif le plus développé actuellement est celui de Rannou *et al.* (2004), [118] qui prend notamment en compte la contribution des aérosols sur le bilan radiatif.

- Meilleure détermination des constantes de dissociation du méthane par des données plus précises sur les sections efficaces. Les mêmes calculs sur l'azote permettront de vérifier si l'inclusion de l'azote dans les composés solides est dans un rapport identique entre la simulation et sur Titan.
- Détermination des constantes de réactions de dissociations électronique et photonique pour les espèces principales de l'atmosphère de Titan, telles que HCN et C₂H₂, afin de comparer les vitesses de dissociation de ces espèces dans la simulation et sur Titan.
- Détermination plus précise du taux de production des aérosols dans l'atmosphère de Titan grâce aux futures données de la mission Cassini-Huygens. En développant une étude sur les quantités massiques de tholins produites dans le plasma, une comparaison plus précise des taux de production sera alors possible.

Par ailleurs, la comparaison des valeurs du champ électrique réduit E/N_g déterminées expérimentalement et calculées par le modèle permettent de valider le couplage entre le modèle théorique et la simulation expérimentale. Cependant, des écarts sont observés, notamment à pression plus élevée, dus principalement à des conditions non stationnaires de la décharge (dissociation partielle du méthane) et à une possible erreur expérimentale sur la détermination de la température du gaz. Celle-ci intervenant comme paramètre d'entrée dans le modèle cinétique, un test de sensibilité devra être effectué afin d'estimer les erreurs sur les sorties du modèle.

Nous avons maintenant à notre disposition un outil d'étude des processus chimiques se déroulant dans le plasma. Présentée dans le chapitre suivant, l'analyse de l'évolution des espèces formées dans le réacteur, prédite par le modèle et constatée par l'expérience, va permettre de comprendre les processus chimiques ayant lieu dans le plasma. Le couplage modèle-expérience aura alors deux fonctions :

- Fournir un outil prévisionnel de l'évolution des espèces présentes dans le plasma en fonction des paramètres expérimentaux.

- Permettre la prédiction des processus chimiques entraînant la formation des tholins.

**Chapitre 5 : Détection des espèces formées dans
le réacteur, influence des paramètres
expérimentaux sur leurs abondances et
comparaison avec le modèle cinétique.
Implications sur la formation des tholins.**

"Si nous nous interrogeons sur l'origine du Mont Sumeru, nous voyons qu'il a commencé par un simple grain de poussière ; de même, le grand océan commence par une seule goutte de rosée. En additionnant des éléments un à un, on en obtient deux, puis trois, pour arriver à dix, cent, mille, dix mille, cent mille ou un asogi [nombre incalculable]. Pourtant, un est le nombre qui engendre tous les autres."

La détermination de l'énergie des électrons dans le plasma présentée au chapitre précédent permet au modèle de déterminer les constantes de réactions électroniques avec l'azote et le méthane. Celles-ci, incluses dans le schéma chimique du modèle, permettent de calculer l'abondance des espèces présentes dans le réacteur. Nous avons déterminé expérimentalement l'évolution de l'abondance relative des espèces par différentes techniques d'analyse et comparé ces résultats aux sorties du modèle.

Nous présentons tout d'abord la liste des espèces observées et l'implication de la détection d'espèces non prévue dans le module chimique sur le modèle et sur la connaissance de la chimie atmosphérique de Titan. Puis, l'étude de l'évolution des espèces lors de l'ajout du méthane dans le mélange gazeux initial nous permettra de conforter la validation du module énergétique effectuée au chapitre précédent. Ensuite, en comparant l'abondance des espèces calculées par le modèle et déterminées expérimentalement, nous verrons que le modèle ne décrit pas correctement le comportement de certaines espèces et nous en analyserons les causes. Cependant, l'étude expérimentale de l'évolution des espèces en fonction des paramètres expérimentaux permettra de proposer des processus chimiques en phase gazeuse et en phase solide, la composition atomique de cette dernière ayant été analysée.²⁸

5.1. Inventaire des espèces produites dans une décharge N_2/CH_4

5.1.a. Espèces à courte durée de vie

Le Tableau 5-1 recense toutes les espèces détectées par spectrométrie UV-Vis. 136 transitions de 7 composés ont été analysées et sont présentées en Annexe : deux transitions électroniques de l'azote moléculaire sont observées : $N_2(C-B)$ et $N_2(B-A)$. La transition $N_2^+(B-X)$ est observée dans certains cas expérimentaux. N_2 peut aussi être dissocié et former des atomes d'azote à l'état singulet fondamental $N(^4S)$, dont une transition entre deux états excités est observée dans le visible. L'hydrogène atomique est l'autre atome détecté dans deux transitions électroniques de la série de Balmer. Enfin, des radicaux diatomiques sont présents dans le plasma : CN (dans deux

transitions électroniques), CH et NH. Le radical C₂, dont la bande d'émission C₂ (d-a) se situe à 516,5 nm, n'a pas été observé malgré plusieurs tentatives de détection. Cela n'entraîne pas son absence au sein du plasma, cette émission étant difficile à observer (Bulir *et al.* (2002), [15]).

Toutes les espèces détectées dans le plasma sont prédites dans les modèles de chimie atmosphérique (présentés au chapitre 2) ce qui montre un premier accord du point de vue qualitatif entre la simulation expérimentale et les modèles de chimie atmosphérique de Titan.

espèces détectées	position expérimentale de la bande (0-0) en nm
N ₂ (C-B)	337,0
N ₂ (B-A)	889,4 (bande 0-1)
N ₂ ⁺ (B-X)	391,5
N(⁴ P- ⁴ S ₀)	744,4
H _α	656,3 (série de Balmer 3-2)
H _β	486,1 (série de Balmer 4-2)
CN (B-X)	388,1
CN (A-X)	789,1 (bande 2-0)
CH (A-X)	431,5
NH (A-X)	336,2
NH (c-a)	324,2

Tableau 5-1 : liste des transitions électroniques des espèces détectées dans le plasma par spectrométrie d'émission UV-Vis.

Nous constatons ensuite **la présence du radical CH dans la réacteur**. Dans les modèles de chimie atmosphérique de Titan, CH peut être formé à partir de la photochimie du méthane (chapitre 2, section 2.3.a.a.) selon la réaction suivante :



Mais comme nous l'avions vu au chapitre 2, il existe plusieurs schémas de photolyse du méthane dont un seul (Mordaunt *et al.* (1993), [93]) propose la formation de CH avec un rendement quantique de 51% (Smith and Raulin (1999), [139] le proposent aussi mais avec un rendement de seulement 6%). Des travaux expérimentaux ont tenté de déterminer ces rendements quantiques, sans jamais toutefois détecter directement CH mais des espèces intermédiaires telles que

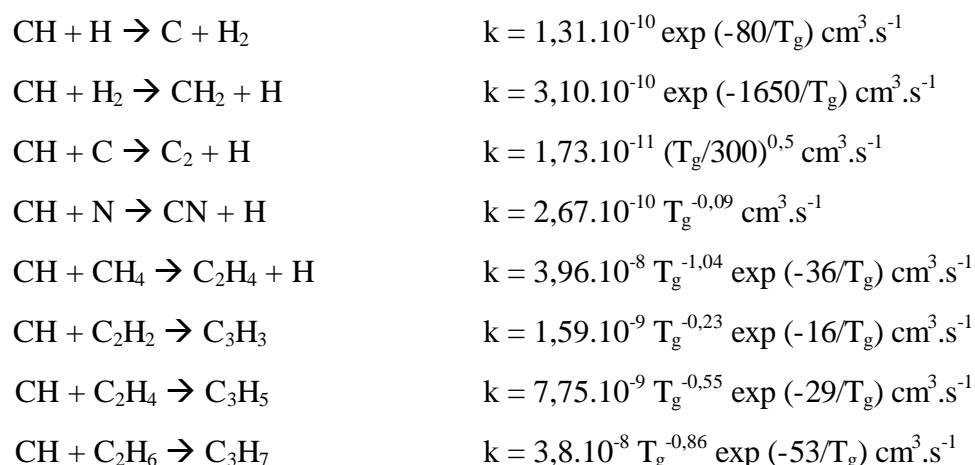
²⁸ Les résultats expérimentaux et théoriques étant nombreux, les conclusions de chaque partie seront indiquées en caractères gras afin de faciliter la lecture.

CH_2^+ ou CH_3^+ . Les dernières études en date proposent un rendement quantique de production de CH de 7% (Wang and Liu (1998), [153]; Wang *et al.* (2000), [154]). Ainsi, les modèles photochimiques de Toubanc *et al.* (1995), [148] et Lara *et al.* (1996), [67] n'ont pas pris en compte cette réaction. Seul Lebonnois *et al.* (2001), [72] se base sur le schéma chimique de Mordaunt *et al.* (1993), [93] incluant la formation de CH. Mais celui-ci n'est ensuite impliqué dans aucun schéma chimique de formation d'espèces stables dans l'atmosphère de Titan.

Hormis la photolyse de CH_4 , la seule production possible de CH (Lebonnois *et al.* (2001), [72]; Le Teuff *et al.* (2000), [70]) est la suivante :



La destruction de CH est envisageable selon les réactions suivantes :

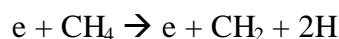
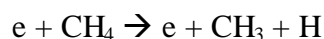


Par ailleurs, Braun *et al.* (1967), [12] sont les seuls à proposer, par un suivi cinétique expérimental, la formation de C_2H_2 par l'intermédiaire du radical CH :



Ainsi, si le radical CH est présent dans l'atmosphère de Titan, il pourrait entraîner la formation de C_2H_2 , dont l'abondance est actuellement sous-estimée d'un facteur 3 par les modèles photochimiques (Toubanc *et al.* (1995), [148]; Lara *et al.* (1996), [67]; Lebonnois *et al.* (2002), [71]) par rapport aux observations de Titan par ISO (Coustenis *et al.* (2003), [32]). Il en serait de même pour C_2H_4 , également sous-estimé par Lebonnois *et al.* (2002), [71] et Toubanc *et al.* (1995), [148].

Le module chimique du plasma n'a pris en compte que CH₃ et CH₂ comme produits de dissociation du méthane (chapitre 3, section 3.2.b.a.) **et pas le radical CH** selon les réaction suivantes :



Par ailleurs, l'introduction de plusieurs espèces implique de considérer un nombre plus important de réactions chimiques. Ces réactions, qui ne changent pas le code physique (détermination de l'énergie des électrons), n'ont pas été introduites (toujours dans le cadre d'une première approche) afin de faire converger le modèle plus facilement.

L'absence de CH dans le module chimique doit entraîner une source d'erreur dans le calcul d'abondance de différentes espèces notamment CN et peut-être C₂H₂. Le modèle doit alors être actualisé par l'ajout de ces nouvelles réactions. Mais le modèle a eu des difficultés à converger pour la plupart des cas d'étude dans une décharge N₂/CH₄ (ce que nous verrons par la suite). L'ajout de nouvelles réactions augmentant fortement les cas de divergence (impossibilité pour le modèle de trouver un ensemble de solutions stationnaires), il n'a pas été possible jusqu'à présent d'insérer ces nouvelles données dans le code chimique. Ce travail doit se poursuivre et son développement sera présenté dans le dernier chapitre sur les perspectives de ce travail.

5.1.b. Espèces gazeuses

Les molécules formées dans le réacteur sont accumulées en sortie du système par un piège cryogénique. Ensuite, remis à température ambiante, les composés se vaporisent et sont analysés par spectrométrie d'absorption IR. La Figure 5-1 présente le spectre d'absorption obtenu de l'ensemble des composés gazeux produits dans une décharge N₂/CH₄.

Deux spectres sont réalisés pour déterminer l'absorbance d'un mélange gazeux : un spectre de référence, où la cellule de mesure est vide et un spectre de l'échantillon gazeux. La différence des

deux spectres permet d'éliminer les signatures dues aux composés présents dans l'air (H_2O et CO_2) dans lequel le spectromètre est plongé. Les temps d'acquisition des spectres étant de 5 minutes environ, les quantités de CO_2 et de H_2O évoluent entre ces deux mesures. Ainsi, la présence du dioxyde de carbone (CO_2) dans le spectre d'absorption ne relève pas d'une fuite du système mais de la variation au cours du temps de ce composé présent dans l'air ambiant.

Tous les composés organiques observés sur Titan ont été détectés dans la simulation : C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 (propyne), C_4H_2 , HCN, CH_3CN , HC_3N , C_2N_2 sauf C_6H_6 , C_2H_6 , C_3H_8 et C_4N_2 qui ont cependant été détectés par CPG-SM (Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse) lors de précédents travaux (Coll *et al.* (1999b), [24]; Bernard *et al.* (2003), [6]). Ces espèces n'ont pas été détectées par spectrométrie IR du fait de leur faible abondance en dessous de la limite de détection de l'instrument. H_2 est probablement présent mais n'a pas été décelé, n'ayant pas de signatures dans l'IR et ne pouvant être détecté par CPG-SM. Le méthane (CH_4), quant à lui, n'est pas détecté pour deux raisons. D'une part, dans les conditions de décharge et de piégeage cryogénique, la pression de vapeur saturante du méthane est de 13 mbar. Or, les pressions choisies dans nos expériences (entre 0,1 et 10 mbar) sont inférieures à cette valeur. Ceci ne nous permet pas de condenser ce composé dans le piège cryogénique. D'autre part, nous pouvons confirmer que ce composé est totalement dissocié dans le plasma. Ce point sera vérifié plus loin avec le calcul de l'abondance des espèces gazeuses majoritaires (section 5.3.).

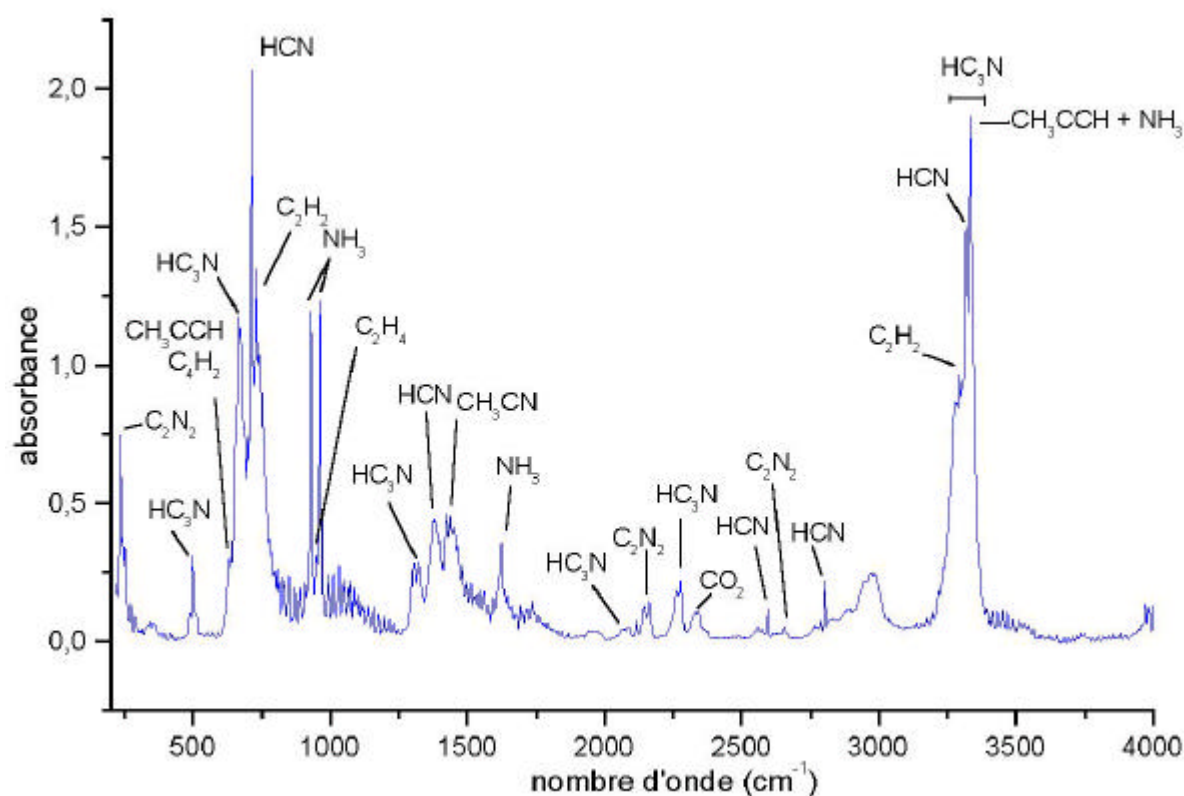
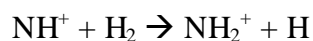
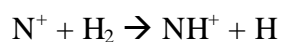
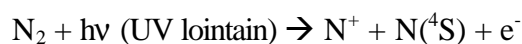
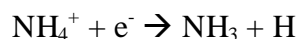
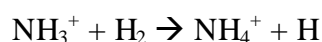
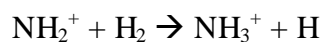


Figure 5-1 : spectre d'absorption IR des composés gazeux formés dans le réacteur. Nous remarquons que certaines bandes sont saturées (absorbance supérieure à 1). Ce spectre a été réalisé uniquement dans un objectif qualitatif (détection d'espèces minoritaires) et non quantitatif.

Un composé ni prédit par les modèles ni détecté sur Titan est présent dans la simulation : il s'agit de l'ammoniac (NH_3). Il est détecté par ses signatures à 930 et 964 cm^{-1} comme un produit majoritaire dans la simulation. Les précédentes expériences réalisées au LISA n'avaient pas décelé ce composé, la détection étant réalisée par CPG-SM et la colonne utilisée ne permettant pas de séparer ce composé de l'air provenant de l'injecteur du spectromètre de masse (Coll *et al.* (1999a), [23]). Cependant, l'ammoniac avait été tout de même détecté dans des expériences similaires par Toupance *et al.* (1975), [149]. Aucun modèle photochimique de l'atmosphère de Titan (Yung *et al.* (1984), [158]; Toubanc *et al.* (1995), [148]; Lara *et al.* (1996), [67]; Lebonnois *et al.* (2001), [72]) n'a pris en compte la présence de NH_3 , ce composé étant rapidement dissocié par les rayons UV. Cependant, Atreya (1986), [3] a proposé sa formation dans l'ionosphère selon le schéma suivant :





NH_3 n'a été détecté ni par IRIS (spectromètre IR embarqué à bord de Voyager), ni par ISO (Infrared Spectrometer Observatory, instrument en orbite autour de la Terre qui fut opérationnel entre novembre 1995 et mai 1998). Basée sur une limite de détection de l'acrylonitrile (CH_2CHCN) calculé par Khlifi *et al.* (1999), [63] dans une même zone de longueur d'onde que l'absorption de l'ammoniac, nous avons estimé l'abondance maximum²⁹ de NH_3 sur un spectre de IRIS à une latitude supérieure à 50° Nord (Coustenis *et al.* (1999), [33]; Bernard *et al.* (2003), [6]). Le principe de cette estimation est basé sur l'égalité entre le rapport des intensités absolues des bandes de l'acrylonitrile et de l'ammoniac et celui des abondances maximales de ces deux composés. La fonction de Planck, correspondant à l'émission IR de Titan, n'intervient pas en première approximation dans ce calcul, les deux longueurs d'onde d'émission de l'acrylonitrile et de l'ammoniac étant très proches (971, 954 cm^{-1} et 930, 964 cm^{-1} respectivement). Nous avons ainsi la relation suivante :

$$\frac{S_{\text{CH}_2\text{CHCN}, \nu_{12}}}{S_{\text{NH}_3, \nu_2}} = \frac{X_{\text{NH}_3}}{X_{\text{CH}_2\text{CHCN}}}$$

$S_{\text{CH}_2\text{CHCN}, \nu_{12}}$: intensité absolue de la bande ν_{12} de CH_3CHCN : 201 $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$

S_{NH_3, ν_2} : intensité absolue de la bande ν_2 de NH_3 : 568 $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$

$X_{\text{CH}_2\text{CHCN}}$: abondance maximale de CH_2CHCN calculée par Khlifi *et al.* (1999), [63] à partir de la limite de détection sur le spectre d'IRIS mentionné plus haut : $1,8 \cdot 10^{-8}$

X_{NH_3} : abondance maximale de NH_3 déterminée à partir de cette formule.

Nous obtenons une abondance maximale de l'ammoniac dans l'atmosphère de Titan de $6,4 \cdot 10^{-9}$. Nous avons calculé dans ces conditions son altitude de condensation en comparant le profil de température de l'atmosphère de Titan et la température de condensation de NH_3 en fonction de l'altitude. Cette température de condensation a été déterminée par l'équation d'Antoine qui la relie à la pression partielle du composé étudié (Sinnott (1993), [137]) :

²⁹ L'abondance d'une espèce sera définie dans tout le manuscrit comme étant le rapport du nombre de molécules d'un composant dans un volume donné au nombre total de molécules gazeuses dans ce volume.

$$T_{cond} = 32,98 + \frac{2132,5}{16,9481 - \ln(P_{NH3})}$$

T_{cond} : température de condensation de NH_3 en degré Kelvin

P_{NH3} : pression partielle de NH_3 en mm de Hg

La pression partielle de NH_3 a été calculée à partir de la pression atmosphérique et de l'abondance maximale déterminée précédemment :

$$P_{NH3} = X_{NH3} \cdot P_{tot}$$

Nous avons déterminé pour chaque altitude, la température de condensation de l'ammoniac (Tableau 5-2) et comparé celle-ci avec la température de l'atmosphère à cette altitude (Figure 5-2). Nous avons considéré une abondance constante de NH_3 en fonction de l'altitude et égale à l'abondance maximale déterminée plus haut.

P_{atm} (mbar)	X_{NH_3}	P_{NH_3} (mbar)	P_{NH_3} (mmHg)	T_{cond} (K)
1500	6,4E-09	9,60E-06	7,20E-06	107,05
1000	6,4E-09	6,40E-06	4,80E-06	106,02
300	6,4E-09	1,92E-06	1,44E-06	103,13
100	6,4E-09	6,40E-07	4,80E-07	100,68
30	6,4E-09	1,92E-07	1,44E-07	98,19
10	6,4E-09	6,40E-08	4,80E-08	96,07
3	6,4E-09	1,92E-08	1,44E-08	93,90
1	6,4E-09	6,40E-09	4,80E-09	92,05
0,1	6,4E-09	6,40E-10	4,80E-10	88,51
0,01	6,4E-09	6,40E-11	4,80E-11	85,37
0,001	6,4E-09	6,40E-12	4,80E-12	82,56

Tableau 5-2 : Températures de condensation de l'ammoniac (T_{cond}) en fonction de la pression atmosphérique sur Titan (P_{atm}). Elles sont déterminées à l'aide de l'équation d'Antoine qui fait intervenir la pression partielle de NH_3 , (P_{NH_3}).

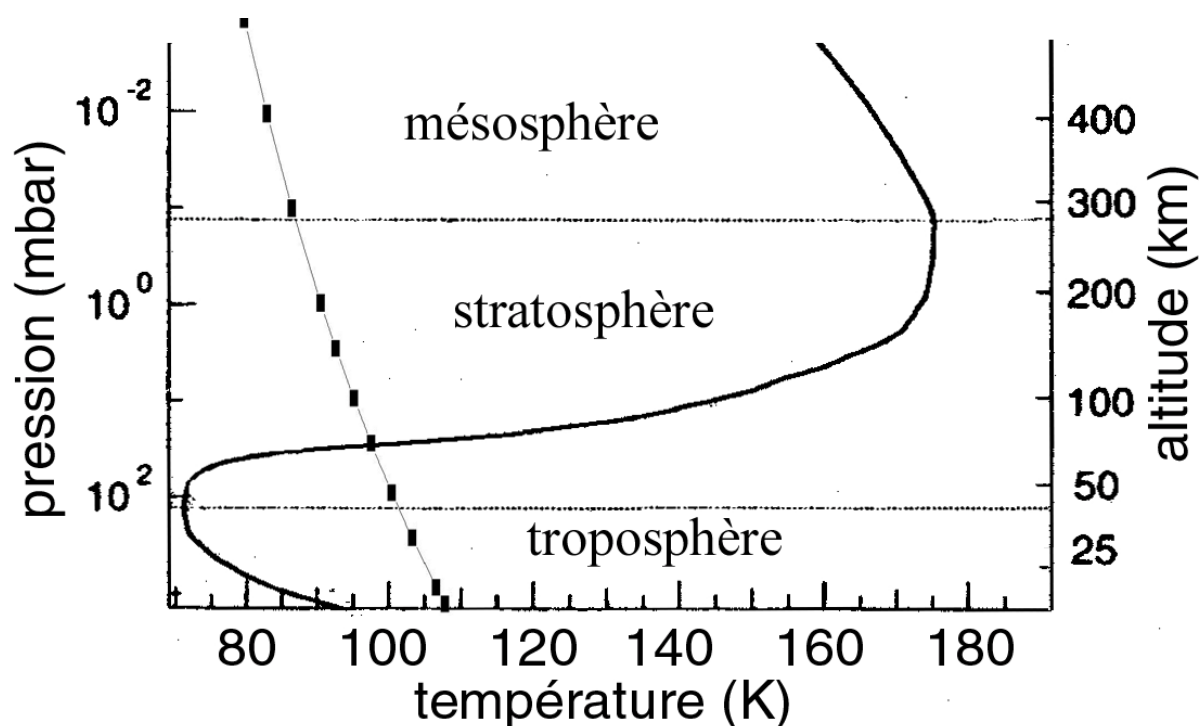


Figure 5-2 : comparaison entre le profil de température de l'atmosphère de Titan (en trait continu) et la température de condensation de NH_3 en fonction de l'altitude (carrés + trait continu). L'intersection de ces deux courbes indique l'altitude de condensation de l'ammoniac (ici environ 80 km).

Nous observons qu'en dessous de 80 km environ, la température atmosphérique est inférieure à la température de condensation de NH_3 . Dans ces conditions, **l'ammoniac doit condenser en dessous de 80 km d'altitude. Sa détection serait alors possible dans la région 2,5 – 3,3 μm** (Larson and Fink (1977), [69]). Cette suggestion est appuyée par Lellouch *et al.*

(2003), [76] qui proposent une contribution possible à l'albédo de Titan autour de 5 μm par des glaces d'ammoniac (qui ont une forte absorption à 5,25 μm). NH_3 pourrait aussi se trouver sous forme condensée sur les aérosols de Titan. Par ailleurs, la présence simultanée de HCN et NH_3 pourrait induire la formation de NH_4CN , qui, d'après Levy *et al.* (1999), [77] peut former des bases azotées telles que l'adénine et la diaminopurine dans des conditions froides (inférieures à 250K) et en présence d'eau. Cependant, il faut modérer cette hypothèse de formation de NH_4CN sur Titan, cette expérience ayant été effectuée pendant 25 ans et à des températures plus élevées que sur Titan. Ce processus pourrait avoir lieu sur les aérosols de Titan qui, lors de leur précipitation dans l'atmosphère, provoquent la condensation de HCN à 100 km d'altitude et de NH_3 à 80 km. Par la suite, si les aérosols sédimentent à la surface et ne sont pas régénérés dans l'atmosphère, des temps de vie beaucoup plus longs que 25 ans pourraient être observés et NH_4CN pourrait alors être produit.

CIRS, le spectromètre IR embarqué sur Cassini réalisera une observation de Titan lors de la saison d'hiver et lors de bombardements intenses par les électrons magnétosphériques. **Ces conditions idéales permettront peut-être à CIRS de détecter NH_3 dans l'atmosphère de Titan** (NH_3 serait formé dans l'ionosphère par impact électronique selon Atreya (1986), [3]). **Dans ce cas, les modèles photochimiques devront inclure la formation, la photodissociation et la condensation de ce composé.**

Si l'ammoniac n'était pas détecté par CIRS dans l'atmosphère de Titan, deux causes pourraient expliquer cette hypothèse :

- L'abondance de NH_3 gazeux est inférieure à la limite de détection de CIRS ;
- NH_3 est rapidement photodissocié par le rayonnement UV. Ainsi, même s'il est formé dans l'atmosphère de Titan, sa durée de vie trop courte ne permettrait pas à l'ammoniac d'avoir une abondance conséquente dans l'atmosphère de Titan. Cependant, sa formation et sa destruction pourraient engendrer des composés secondaires qu'il ne faudrait pas négliger dans la description de la chimie atmosphérique de Titan.

Concernant le modèle cinétique du plasma, NH_3 n'est pas présent dans le schéma chimique alors qu'il est formé en quantité importante dans le réacteur avec des abondances

de l'ordre de 10^{-3} (voir section 5.4.b.b ci-après). Le schéma de formation de NH_3 présenté auparavant n'est pas valable dans notre expérience, le plasma étant faiblement ionisé et privilégiant les réactions radicalaires. Une possible voie de formation de NH_3 dans le plasma serait (Le Teuff *et al.* (2000), [70]) :



Il faudra alors, comme dans le cas du radical CH, ajouter ces réactions au module chimique afin d'effectuer un test de sensibilité sur les sorties par le modèle de l'abondance de NH_3 .

Il faut maintenant vérifier que ces sources d'erreur (absence de CH et NH_3) n'affectent pas de manière significative la description énergétique du plasma exposée au chapitre précédent. C'est ce que nous allons observer avec la méthode présentée ci-après (sections 5.2. et suivantes). Après avoir détecté les espèces présentes dans le réacteur, la variation de leurs abondances est étudiée par une méthode systématique en ne faisant varier qu'un seul paramètre expérimental. La validation du module énergétique sera réalisée en regardant l'influence de la présence du méthane dans le gaz initial et en cherchant à expliquer les causes à l'aide des réactions du modèle théorique. Puis, le module chimique du modèle sera analysé grâce à la comparaison entre l'abondance des espèces déterminées expérimentalement et les sorties du modèle, en fonction du courant de décharge et de la pression totale.

Mais auparavant, dans le cadre des prochaines observations de Titan par la mission Cassini-Huygens, nous présentons ci-dessous les résultats expérimentaux d'une décharge réalisée à partir d'un mélange gazeux initial contenant du monoxyde de carbone (CO), principal composé oxygéné dans l'atmosphère de Titan. Nous avons réalisé un spectre d'absorption IR des produits gazeux formés ainsi qu'une analyse par CPG-SM afin de vérifier la prédiction des modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan et observer l'influence de ce composé sur la chimie en phase gazeuse.

5.1.c. Décharge dans un mélange $N_2/CH_4/CO$. Détection de l'oxyrane (C_2H_4O)

A ce jour, trois composés oxygénés ont été détectés dans l'atmosphère de Titan : le dioxyde de carbone (CO_2) par Samuelson *et al.* (1983), [130], le monoxyde de carbone (CO) par Lutz *et al.* (1983), [86], et plus récemment l'eau (H_2O) par Coustenis *et al.* (1998), [31]. Le monoxyde de carbone, dont l'abondance est estimée autour de 5.10^{-5} selon les différentes observations (Bernard *et al.* (2003), [6] et références incluses), peut provenir de plusieurs sources :

- Un apport cométaire (Griffith and Zahnle (1995), [45]; Lara *et al.* (1996), [67]) qui, en plus de CO, apporte l'eau sous forme gazeuse.
- Une source interne à Titan, soit volcanique, soit par évaporation de composés contenant CO (Lara *et al.* (1996), [67]; Owen (2000), [108]).
- Une production *in situ* résultant de la transformation de H_2O , introduit par les comètes.

Malgré leur faible abondance dans l'atmosphère de Titan, une chimie assez complexe pourrait avoir lieu entraînant la formation de plusieurs composés oxygénés. La Figure 5-3 présente la chimie simplifiée des composés oxygénés provenant des modèles théoriques (Yung *et al.* (1984), [158]; Toubanc *et al.* (1995), [148]; Lara *et al.* (1996), [67]).

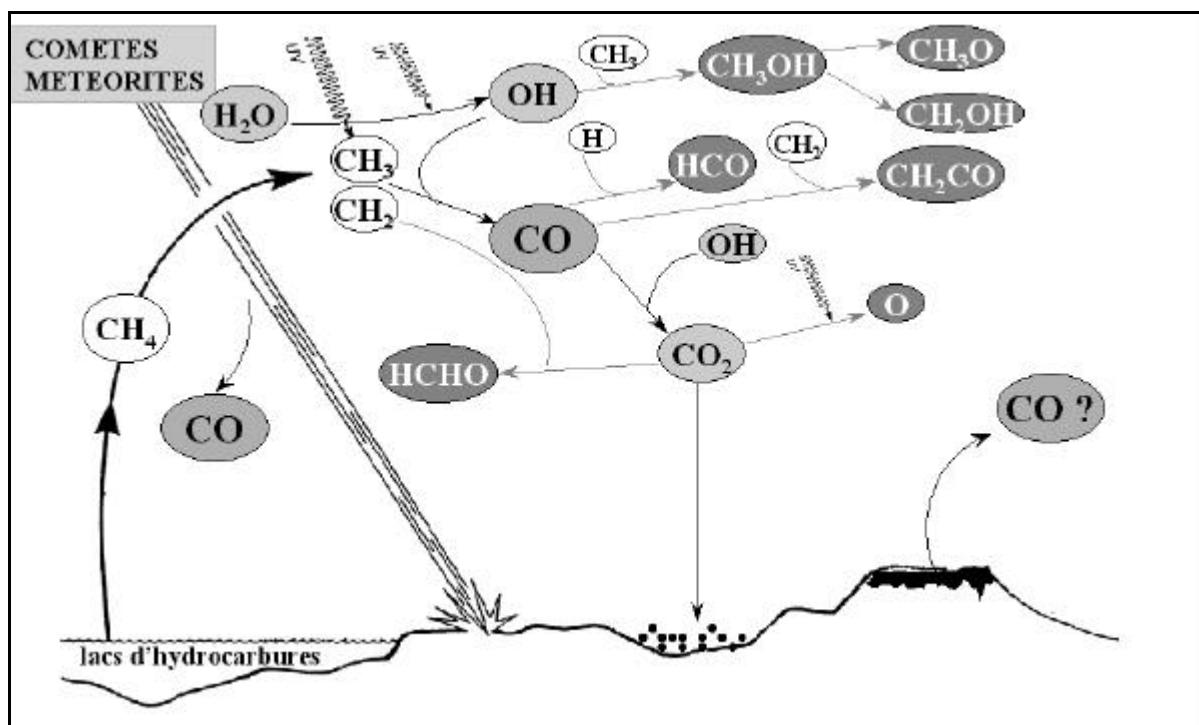


Figure 5-3: schéma théorique de la chimie oxygénée sur Titan (adapté de Bernard et al. (2003), [6])

Ces modèles prédisent notamment la formation du formaldéhyde (HCHO, composé précurseur des riboses qui sont nécessaires à la formation des nucléotides) et du méthanol (CH_3OH). Par contre, aucun d'entre eux n'a été découvert sur Titan : soit ces composés ne sont pas présents dans cette atmosphère, soit leurs concentrations sont inférieures aux seuils de détectabilité des appareils de mesure.

Nous avons réalisé une expérience similaire à celle présentée précédemment afin de détecter les composés gazeux à l'aide du piège cryogénique. Le mélange gazeux initial est $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ (98/1,99/0,01). Nous avons choisi une abondance initiale en monoxyde de carbone (CO) de 1.10^{-4} (au lieu de 5.10^{-5} observée dans l'atmosphère de Titan) afin de nous assurer ne pas être en dessous du seuil de détectabilité des appareils d'analyse que nous avons utilisés tout en restant dans la gamme des données actuelles. Nous avons choisi un gaz initial ayant un minimum d'impuretés oxygénées telles que H_2O ou bien CO_2 . Leur présence, d'un point de vue simulation, n'aurait pas été gênante puisque ces composés sont présents dans l'atmosphère de Titan. Mais pour simplifier l'interprétation des résultats, nous n'avons voulu nous intéresser qu'à l'éventuel impact de CO. La composition des mélanges gazeux utilisés est donnée dans le Tableau 5-3.

	Composition principale	Traces de composés oxygénés	
Bouteille N ₂ /CH ₄	2% CH ₄ dans N ₂	O ₂ < 5 ppm	H ₂ O < 5 ppm
Bouteille N ₂ /CH ₄ /CO	2% CH ₄ , 100 ppm de CO dans N ₂	O ₂ < 0,5 ppm	H ₂ O < 2 ppm

Tableau 5-3 : composition chimique des bouteilles de gaz utilisées lors des simulations expérimentales.

Dans la bouteille N₂/CH₄/CO choisie, les impuretés oxygénées n'excèdent pas 2,5 ppm, ce qui est inférieur à 2,5% d'impuretés par rapport à la quantité de CO.

Une expérience de 50 heures a été réalisée afin d'obtenir une quantité importante de composés gazeux et détecter plus facilement les espèces minoritaires. Plusieurs spectres IR ont été réalisés durant la remise à température ambiante du piège cryogénique afin de déceler l'apparition de composés au cours du chauffage. Une signature à 3065 cm⁻¹ a été constatée au cours du dégazage. Cette signature, absente des simulations dans N₂/CH₄ a fait l'objet d'une étude approfondie. L'oxyde d'éthylène (ou oxyrane, C₂H₄O) présente une signature identique. Nous avons alors réalisé un spectre de référence de ce composé instable à température ambiante et hautement toxique. La Figure 5-4 présente la différence entre deux spectres IR réalisés durant le dégazage et le spectre de référence de l'oxyrane. De bonnes corrélations sont obtenues avec des signatures identiques entre 2900 et 3100 cm⁻¹. Afin de valider la présence de ce composé, nous avons effectué une étude des composés gazeux par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Nous ne détaillerons pas cette étude ici mais la détermination du temps de rétention et du spectre de masse de l'oxyrane a permis l'identification de ce composé dans notre échantillon gazeux comme composé oxygéné majoritaire (cette étude est détaillée dans Bernard *et al.* (2003), [6] et présentée à la fin de ce manuscrit).

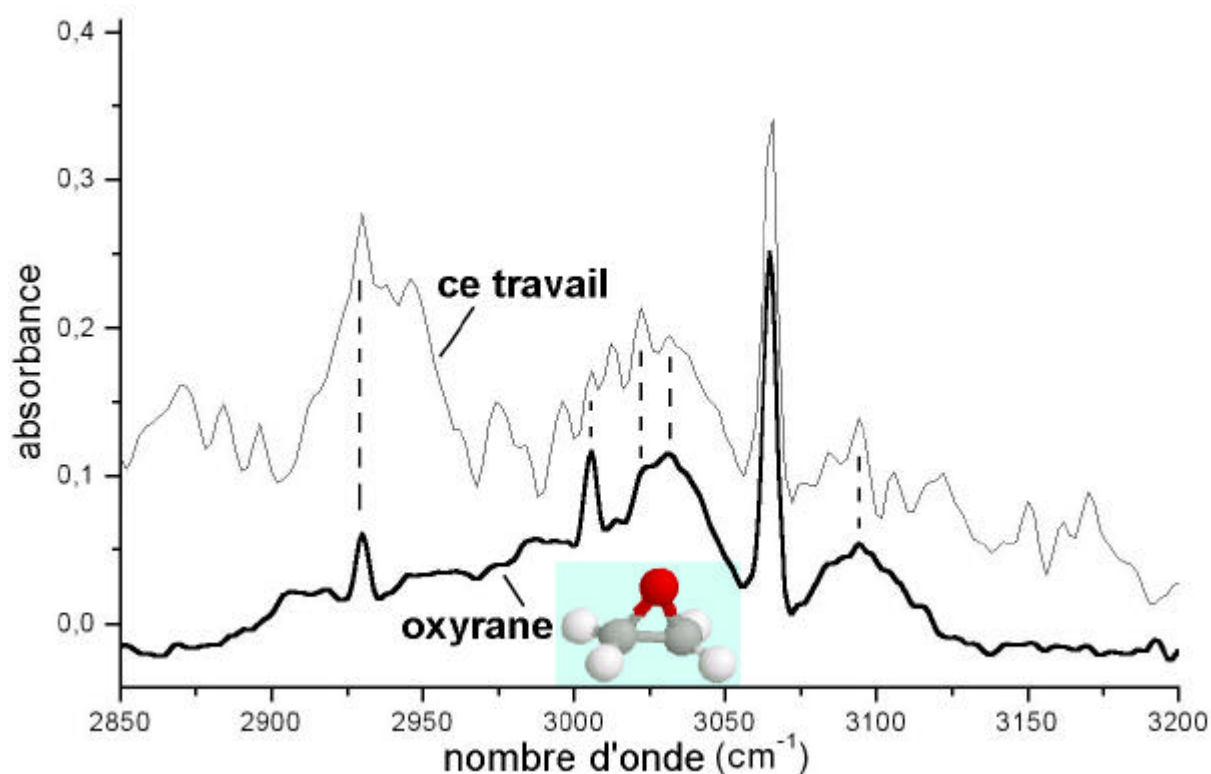
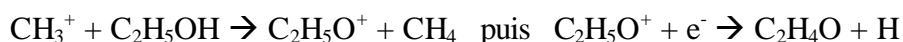
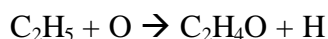


Figure 5-4 : comparaison entre le spectre IR de l'oxyrane commercial et le spectre IR de la simulation expérimental partant d'un mélange gazeux initial $N_2/CH_4/CO$ (98/1,99/0,01). Ce dernier est obtenu par soustraction entre deux spectres successifs réalisés durant la remise à température ambiante du piège cryogénique. Cette méthode permet d'avoir une meilleure détection des espèces minoritaires. Résolution : 4 cm^{-1} .

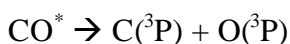
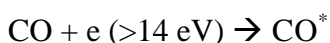
L'absence de signatures du formaldéhyde et du méthanol, composés prédits par les modèles photochimiques, peut s'expliquer soit par une abondance inférieure au seuil de détectabilité des appareils de mesure, soit par une absence du radical OH dans nos expériences, issu de H_2O , qui participe à la formation du formaldéhyde et du méthanol.

Nous avons détecté l'oxyrane (C_2H_4O) comme composé oxygéné majoritaire produit dans une décharge $N_2/CH_4/CO$ (98/1,99/0,01) et n'avons pas décelé la présence du formaldéhyde et du méthanol, composés supposés présents par les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan. Afin de poursuivre l'étude de l'impact des composés oxygénés dans l'atmosphère de Titan, il est nécessaire de réaliser une expérience contenant en plus de l'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2), dans des concentrations représentatives de l'atmosphère de Titan, de détecter par spectrométrie IR des composés comme le formaldéhyde et le méthanol, et de vérifier par spectrométrie d'émission la présence du radical OH qui possèdent des bandes d'émission dans l'UV (transition $A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ autour de 310 nm).

L'oxyrane a été détecté dans le milieu interstellaire en 1997 dans Sgr B2N (Dickens *et al.* (1997), [37]) et dans d'autres sources par Nummelin *et al.* (1998), [103]. Sa formation est proposée selon les deux processus suivants :



Son abondance est 200 fois supérieures à celle estimée par les modèles astrophysiques (Lee *et al.* (1996), [74]). Ceci est expliqué par le rôle qu'auraient les grains du milieu interstellaire dans la formation de l'oxyrane introduisant une chimie multiphasique. Les aérosols de Titan pourraient alors jouer ce rôle dans l'atmosphère. Cependant, ces processus étant proposés pour le milieu interstellaire, il faut être prudent sur la comparaison avec les conditions atmosphériques de Titan, qui présentent une température et une pression plus élevées que dans le milieu interstellaire. Il est intéressant aussi de noter que la première réaction proposée ci-dessus serait tout à fait plausible dans notre expérience : l'atome d'oxygène pourrait provenir de la dissociation de CO par impact électronique selon le schéma suivant (Cosby (1993), [25]) :



De plus, C_2H_5 est prédit par le modèle cinétique dans une décharge N_2/CH_4 à partir de plusieurs réactions (chapitre 3, section 3.2.b.c.).

En plus de sa signature à 3065 cm^{-1} , l'oxyrane présente une signature dans l'IR à 877 cm^{-1} avec une intensité absolue de $260 \pm 11 \text{ cm}^2 \text{ atm}^{-1}$ (Nakanaga (1981), [100]) et peut ainsi être détecté à partir des spectres de Titan provenant de IRIS ou ISO. Cependant, aucune signature n'a été décelée pour l'instant dans l'atmosphère de Titan. Par la même méthode que pour NH_3 , **une limite supérieure de l'abondance de l'oxyrane est estimée à $1,2 \cdot 10^{-8}$** . CIRS, le spectromètre IR embarqué à bord de Cassini (domaine spectral : $10 - 1400 \text{ cm}^{-1}$), avec une résolution dix fois supérieure à celle d'IRIS ($0,5 \text{ cm}^{-1}$), sera plus à même de détecter l'oxyrane, s'il est présent sur Titan.

Aux vues des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, il apparaît que **la chimie oxygénée prend une part importante dans la chimie organique atmosphérique de Titan**. La présence de 100 ppm seulement de monoxyde de carbone dans la simulation entraîne la formation de l'oxyrane comme composé oxygéné majoritaire mais aussi de plusieurs composés oxygénés détectés par CPG-SM mais non identifiés par la banque de données chromatographiques. **Il faudra alors se pencher sur les données de la mission Cassini-Huygens (notamment CIRS, VIMS, GCMS et ACP) qui fourniront des informations sur les phases gazeuses et solides présentes sur Titan et vérifier la présence d'oxygène dans les espèces détectées. La simulation expérimentale développée dans le cadre de ce travail, en collaboration avec d'autres laboratoires de recherche, permettra d'établir une banque de données nécessaires à l'interprétation des données de la mission.**

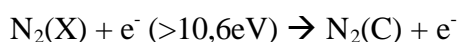
5.2. Influence du méthane. Validation du module énergétique du modèle.

Nous revenons à présent sur l'étude des décharges dans N_2 et N_2/CH_4 (98/2). Deux expériences ont été réalisées dans des conditions expérimentales similaires avec, comme gaz initial, N_2 pur pour l'une et N_2/CH_4 (98/2) pour l'autre. La Figure 5-5 présente leurs deux spectres d'émission. Basée sur le modèle cinétique, l'explication des variations observées sur les abondances de l'azote moléculaire excité lors de l'ajout du méthane permet de valider le comportement énergétique décrit par le modèle.

En plus de l'apparition des espèces carbonées et hydrogénées, trois phénomènes sont observés, suite à l'ajout du méthane :

- Augmentation de l'intensité de $N_2(C-B)$: Nous avons vu, dans le chapitre 4 section 4.3.b.b, que lors de l'ajout de CH_4 , la décharge accroît sa production d'électrons énergétiques en augmentant E/N_g .

La principale source de $N_2(C)$ est une réaction électronique :

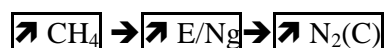


La principale voie de destruction de $N_2(C)$ est une désexcitation vers $N_2(B)$ avec l'émission d'un photon :

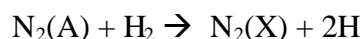


L'émission de $N_2(C-B)$ est alors directement proportionnelle à la densité d'électrons énergétiques ($>10,6$ eV).

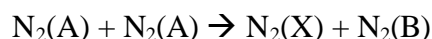
Nous avons vu (chapitre 4, section 4.3.b.b) que l'ajout du méthane entraîne l'accroissement de la densité d'électrons d'énergie supérieure à 12,6 eV. Ceci provoque alors l'augmentation de l'abondance de $N_2(C)$. Cette explication est résumée ci-dessous :



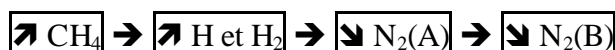
- Diminution de l'intensité de $N_2(B-A)$: $N_2(A)$ réagit avec H et H_2 (provenant de la dissociation du méthane) selon les réactions :



L'ajout du méthane, entraînant la production de H et H_2 , provoque alors une diminution de l'abondance de $N_2(A)$. Or, $N_2(B)$ est principalement formé à partir de $N_2(A)$:



Ainsi, l'ajout du méthane provoque la diminution de l'émission de $N_2(B-A)$:



- Disparition de $N_2^+(B-X)$: L'ajout du méthane dans la décharge provoque la disparition de $N_2^+(B-X)$ due à sa réaction avec CH_4 :



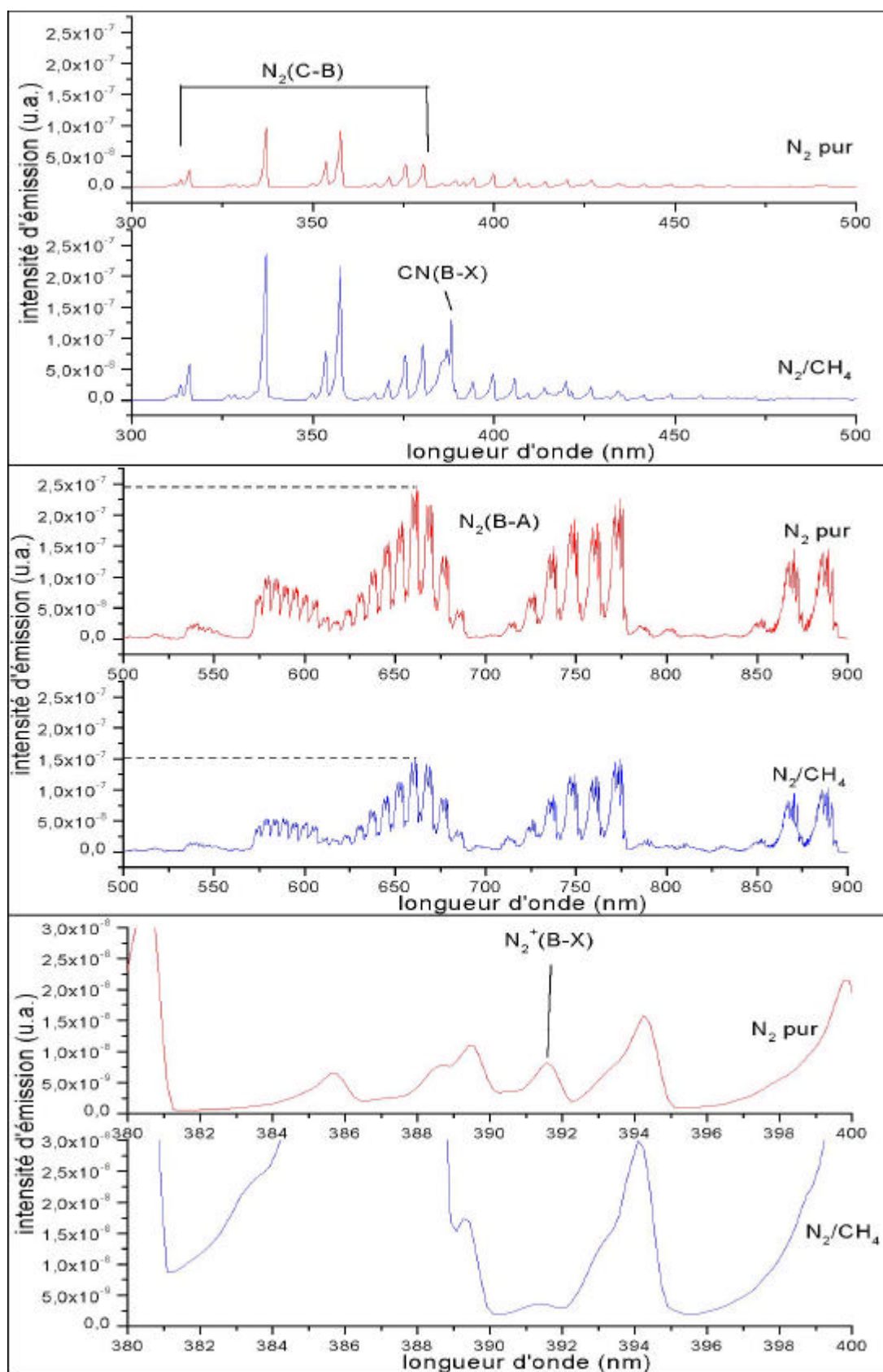


Figure 5-5 : comparaison entre le spectre d'émission d'une décharge dans N_2 pur et dans N_2/CH_4 (98/2). Les intensités d'émission sont en unité arbitraire (u.a.) mais sont cependant comparables entre les expériences, celles-ci étant réalisées dans des conditions opératoires identiques hormis la composition du gaz.

Dans tous les cas, la disparition de N_2^+ est totale. Ceci implique qu'il est présent en plus faible quantité que le méthane. Les résultats du modèle (présentés par la suite, sections 5.4 et suivantes) indiquent une abondance maximale de 5.10^{-11} dans N_2 pur. Si la totalité de N_2^+ réagit avec CH_4 , dont l'abondance initiale est 2.10^{-2} , alors le taux de dissociation du méthane par cette réaction est de $2,6.10^{-9}$, ce qui est négligeable.

Les observations des phénomènes constatés avec l'ajout du méthane sont bien expliqués par le comportement du plasma décrit par le modèle théorique. Les réactions considérées sont les réactions électroniques avec N_2 et CH_4 ainsi que les réactions impliquant H , H_2 et l'azote moléculaire excité. Nous pouvons alors conclure que les mécanismes énergétiques mis en jeu dans le modèle chimique N_2/CH_4 sont ainsi vérifiés et validés. Il faut maintenant regarder le comportement des espèces en fonction des paramètres expérimentaux afin de vérifier la validité du module chimique, et vérifier notamment la conséquence de l'absence dans le modèle de CH et NH_3 sur les calculs d'abondances des espèces.

5.3. Détermination de l'abondance des espèces

En spectrométrie d'émission UV-Vis, les intensités d'émission déterminées expérimentalement sont proportionnelles à la quantité de l'espèce étudiée qui se désexcite dans la transition observée. Par exemple, l'intensité de la transition $N_2(C-B)$ est proportionnelle à l'abondance de l'espèce $N_2(C)$. Toutefois, il n'est pas possible par cette méthode de détection de déduire l'abondance des espèces, l'intensité d'émission dépendant de plusieurs facteurs :

- L'intensité d'émission correspond à un courant électrique exprimé en Ampère, qui est établi entre les armatures métalliques du photomultiplicateur (voir chapitre 3, section 3.3.b) et qui dépend de l'intensité lumineuse reçue. Ce courant électrique varie aussi suivant la tension d'entrée appliquée au photomultiplicateur.
- Les réglages optiques pour positionner d'une part la fibre optique devant la fente d'entrée du spectromètre UV-Vis et d'autre part le photomultiplicateur devant la fente de sortie sont très sensibles. Des réglages optiques sont régulièrement apportés au système, ce qui

implique des variations d'intensité lumineuse reçue par le photomultiplicateur. Les séries d'expériences ont alors été réalisées durant une même journée.

- Au bout de plusieurs heures de décharge, les tholins se déposent sur les parois latérales du réacteur. Il se peut que quelques particules viennent se déposer aux extrémités du tube et ainsi affaiblir le signal lumineux reçu par la fibre optique, les tholins absorbant dans cette gamme de longueur d'onde.

Les barres d'incertitudes sur les valeurs d'intensité d'émission/ N_g des espèces sont dues :

- au bruit de fond du photomultiplicateur. Or, ce bruit de fond, de l'ordre de 10^{-11} Ampère, est négligeable devant l'intensité reçue de l'émission des espèces (de 10^{-9} à 10^{-6} A).
- à la détermination expérimentale de la densité de gaz N_g , qui est calculée à partir de la pression totale mesurée dans le réacteur et de la température du gaz. Ces incertitudes sont très faibles par rapport aux variations des abondances observées.

Par contre, il est possible en spectrométrie d'absorption IR de déterminer l'abondance d'une espèce gazeuse (se reporter au chapitre 3, section 3.3.a, sur la méthode de détermination de l'abondance). Afin de déterminer l'abondance des molécules majoritairement formées dans le réacteur, le dispositif détaillé au chapitre 3 (et qui ne fait plus intervenir le piège cryogénique) a permis de réaliser deux séries de spectres IR en faisant varier l'intensité de la décharge : l'une à une pression de 2,7 mbar, l'autre à 8 mbar. Ces pressions sont différentes de celles optées pour la spectrométrie UV-Vis. La raison est expérimentale. Pour pouvoir réaliser ces spectres IR, il faut adapter le système de pompage à la cellule IR qui est connectée directement en sortie de réacteur. Cette connexion, qui entraîne des contraintes sur les valeurs de pression, a seulement été possible pour ces séries de mesures, le spectromètre IR étant utilisé par d'autres expérimentateurs du laboratoire. Il nous était alors impossible de laisser cette configuration durant toutes les expériences UV-Vis afin d'obtenir les mêmes conditions opératoires pour l'infrarouge et l'UV-Vis.

Trois molécules ont été détectées par ce procédé (Figure 5-6) : HCN avec sa bande principale d'absorption à 714 cm^{-1} , C_2H_2 à 730 cm^{-1} et NH_3 avec deux bandes principales à 930 et 964 cm^{-1} . Les autres molécules, d'abondance plus faible, ne sont pas détectables. Il nous a par

contre été difficile de déterminer l'abondance de C_2H_2 , sa bande principale interférant avec les bandes intenses de HCN. Le développement au laboratoire d'une modélisation du spectre de HCN et sa superposition avec le spectre expérimental permettra de déterminer l'abondance de C_2H_2 par différence des deux spectres.

Le méthane n'a pas été détecté (sauf dans certains cas expérimentaux détaillés plus loin), ce qui implique une abondance maximale (calculée à partir de la limite de détection par le spectromètre IR) de $2 \cdot 10^{-5}$, soit 10^3 fois plus faible que l'abondance initiale dans le mélange gazeux. Le méthane est donc dissocié à 99,9% dans le plasma.

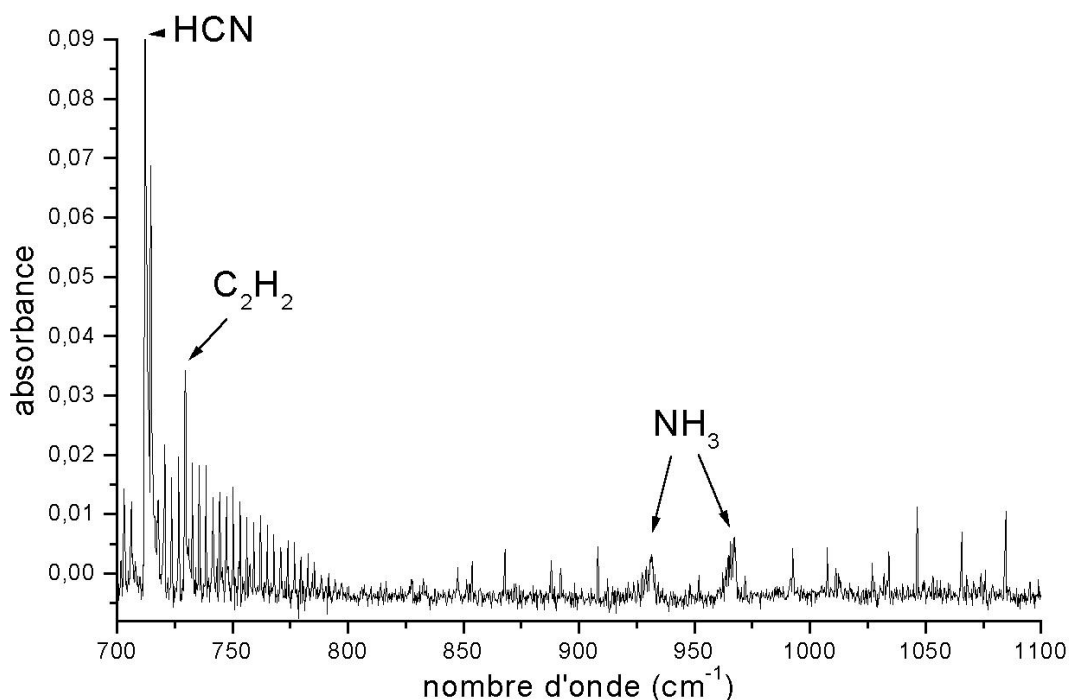


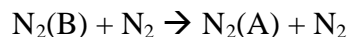
Figure 5-6 : spectre d'absorption IR entre 700 et 1100 cm^{-1} obtenu en connectant directement la sortie du réacteur à la cellule de mesure IR. Résolution : 0,5 cm^{-1} .

Nous avons choisi d'effectuer une étude systématique en ne faisant varier qu'un seul paramètre expérimental. Il nous a semblé judicieux de choisir le courant électrique car celui-ci n'entraîne pas une variation importante de l'énergie des électrons dans la décharge (valeurs du champ électrique réduit E/N_g quasiment constantes, chapitre 4). Ce point va alors faciliter la compréhension

des observations effectuées ci-après. La variation de la pression, quant à elle, implique des difficultés d'analyse des résultats. Celle-ci entraîne la variation de plusieurs autres paramètres : en particulier la température du gaz et l'énergie des électrons. De plus, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation des processus de "quenching"³⁰ d'espèces excitées par les molécules d'azote. Celles-ci vont donc être en compétition avec les processus de désexcitation radiative. Prenons l'exemple de l'espèce N₂(B). Elle est détruite par deux voies chimiques. L'une est la désexcitation radiative N₂(B-A) :



L'autre réaction est une désexcitation non-radiative par "quenching" avec N₂ :



Pour une même quantité de N₂(B), si la pression augmente dans le réacteur, le "quenching" par N₂ va devenir prépondérant et la désexcitation radiative sera plus faible. Ainsi, l'équivalence entre quantité de N₂(B) et émission de la transition N₂(B-A) n'est plus valable.

Les résultats concernant l'évolution avec la pression seront présentés en fin de chapitre, mais leur interprétation ne sera pas approfondie contrairement aux résultats concernant la variation du courant électrique présentés ci-dessous.

5.4. Influence du courant électrique. Validation du module chimique du modèle.

Les 4 cas étudiés précédemment au chapitre 4 sont présentés ici :

- N₂ pur à une pression de 0,93 mbar et 4,16 mbar ;
- N₂/CH₄ (98/2) à une pression de 0,93 mbar et 4,16 mbar.

³⁰ Désexcitation non-radiative d'une espèce excitée par collision avec une molécule qui "récupère" son énergie.

5.4.a. Décharge dans N_2 pur

Le Tableau 5-4 présente toutes les valeurs numériques des expériences réalisées dans une décharge de N_2 pur. Celles-ci ont été réalisées en spectrométrie UV-Vis et le modèle s'est basé sur ces expériences pour la sortie les données.

cas d'étude	gaz initial	T (°K)	I (mA)	pression (mbar)	débit (sccm)	EN exp (V.cm ²)	EN mod (V.cm ²)	N ₂ (C)/N _g exp	N ₂ (C)/N _g mod	N ₂ (B)/N _g exp	N ₂ (B)/N _g mod	N ₂ +(B)/N _g exp	N ₂ +(B)/N _g mod	N ₂ (A)/N _g mod	N(4P)/N _g exp	N(4S)/N _g mod
1	N ₂	328	20	0,92	3,25	8,42E-16	7,82E-16	5,28E-05	1,50E-09	2,78E-06	3,29E-06	1,24E-06	4,10E-13	5,39E-05	1,60E-07	9,90E-03
		355	30	0,92	3,25	8,52E-16		7,33E-05				2,75E-06			2,34E-07	
		370	40	0,93	3,25	7,96E-16	7,02E-16	9,86E-05	2,50E-09	4,71E-06	5,79E-06	5,43E-06	3,40E-12	9,10E-05	3,63E-07	1,60E-02
		386	50	0,93	3,25	8,04E-16		1,13E-04				9,13E-06			4,73E-07	
		398	60	0,93	3,25	7,96E-16	5,50E-16	1,32E-04	2,77E-09	6,49E-06	1,05E-05	1,37E-05	1,50E-11	1,00E-04	5,98E-07	4,30E-02
		417	70	0,94	3,25	7,79E-16		1,50E-04				1,90E-05			7,04E-07	
		421	80	0,94	3,25	7,80E-16	5,08E-16	1,63E-04	8,75E-09	7,82E-06	2,24E-05	2,34E-05	3,00E-11	2,20E-04	7,55E-07	2,50E-02
		440	90	0,94	3,25	7,63E-16		1,84E-04				2,86E-05			8,48E-07	
		462	100	0,94	3,25	7,63E-16	4,93E-16	2,03E-04	1,62E-08	9,26E-06	3,30E-05	3,52E-05	5,20E-11	3,20E-04	9,35E-07	2,08E-02
2	N ₂	429	30	4,13	25	3,89E-16	6,48E-16	1,92E-06	4,68E-10	2,51E-07	4,80E-07	4,36E-08	1,90E-14	1,05E-05	2,91E-08	2,06E-02
		491	40	4,15	25	4,46E-16		3,56E-06		4,51E-07		8,30E-08			5,80E-08	
		511	50	4,16	25	4,51E-16	5,90E-16	6,37E-06	8,99E-10	6,13E-07	1,41E-06	1,11E-07	1,19E-13	2,68E-05	8,24E-08	1,90E-02
		548	60	4,17	25	4,69E-16		1,03E-05		7,63E-07		1,80E-07			1,09E-07	
		588	70	4,18	25	4,90E-16	5,58E-16	1,41E-05	1,90E-09	9,09E-07	2,90E-06	2,29E-07	3,55E-13	5,20E-05	1,38E-07	1,53E-02
		612	80	4,19	25	4,95E-16		1,74E-05		1,02E-06		2,79E-07			1,75E-07	
		632	90	4,19	25	4,93E-16	5,33E-16	2,07E-05	3,17E-09	1,14E-06	4,49E-06	3,35E-07	7,80E-13	7,40E-05	2,03E-07	1,51E-02
		655	100	4,20	25	4,92E-16	5,24E-16	2,34E-05	3,98E-09	1,24E-06	5,38E-06	3,85E-07	1,10E-12	8,60E-05	2,23E-07	1,47E-02

Tableau 5-4 : valeurs numériques des expériences et du modèle (en gras) concernant les cas d'étude 1 et 2 pour une décharge dans N_2 pur . Concernant les valeurs de l'abondance des espèces, les valeurs expérimentales sont exprimées en unité arbitraire (u.a.), celle-ci étant proportionnelle à l'abondance de l'espèce considérée. Seules les évolutions relatives des abondances entre le modèle et l'expérience sont comparables.

5.4.a.a Pression de 0,93 mbar

La

Figure 5-7 présente, pour une pression de 0,93 mbar dans N_2 pur, les comparaisons entre le modèle et l'expérience :

- du champ électrique réduit E/N_g (déterminé au chapitre 4) ;
- de l'abondance de $N_2(C)$ avec l'intensité d'émission de $N_2(C-B)$;
- de l'abondance de $N_2^+(B)$ avec l'intensité d'émission de $N_2^+(B-X)$;
- de l'abondance de $N_2(B)$ avec l'intensité d'émission de $N_2(B-A)$;

Sont inclus aussi sur cette figure les abondances déterminées par le modèle de $N_2(A)$, non détectable dans l'expérience, ainsi que de l'azote atomique à l'état fondamental $N(^4S)$. Pour ce dernier composé, l'intensité d'émission de la transition $N(^4P-^4S_0)$ est insérée sur le même graphique, mais la comparaison entre les variations d'abondances de ces deux niveaux électroniques est

délicate. En effet, la détection récente de $N(^4P-^4S_0)$ dans nos expériences³¹ ne nous a pas permis de mener une étude approfondie sur les mécanismes intervenant dans la formation et la destruction de l'atome d'azote à ce niveau excité. L'émission observée (à 744,4 nm soit 1,7 eV) correspond à la transition de l'état 4P (configuration électronique : $2s^2 2p^2 3p$, d'énergie 12 eV) vers l'état $^4S^o$ (configuration électronique : $2s^2 2p^2 3s$, d'énergie 10,3 eV). Par contre, nous ne savons pas si l'état 4P est formé directement par collision de l'atome d'azote à l'état fondamental avec un électron d'énergie supérieure à 12 eV ou si d'autres processus de formation sont en compétition. Par conséquent, nous ne commenterons pas les comparaisons observées entre $N(^4S)$ et $N(^4P-^4S_0)$. Cependant, les variations de $N(^4S)$ prédites par le modèle seront analysées et commentées.

³¹ L'achat d'un nouveau photomultiplicateur afin d'étendre le domaine spectral jusqu'à 915 nm a été effectué en 2004, suite aux résultats expérimentaux positifs avec le précédent photomultiplicateur (domaine spectral : 230 – 550 nm). Rappelons que la transition $N(^4P-^4S_0)$ est observée à 744,4 nm.

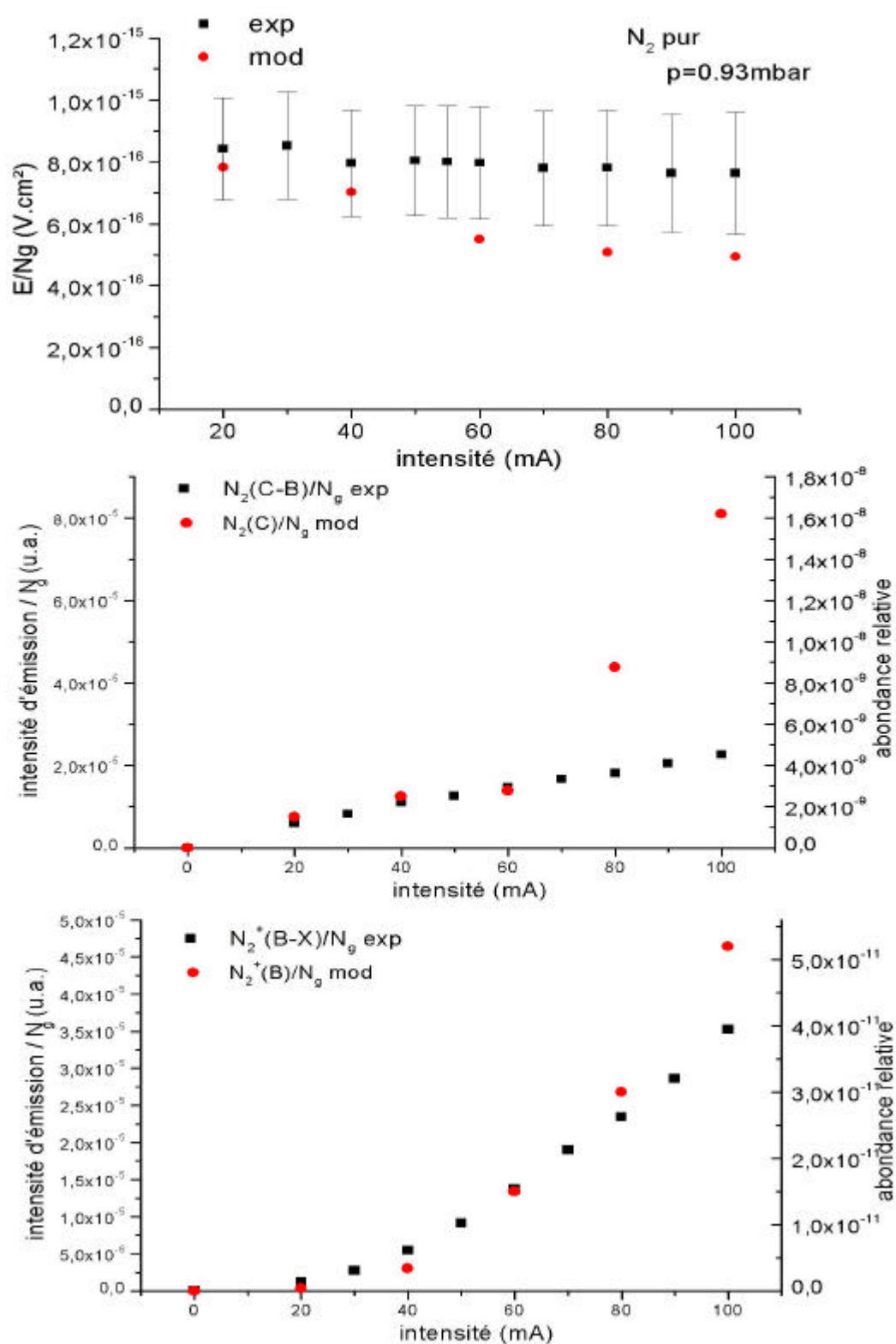


Figure 5-7 : Variation en fonction du courant électrique à P=0,93 mbar du champ électrique réduit E/N_g et de l'abondance de différentes espèces présentes dans le réacteur: $N_2(C-B)$, $N_2^+(B-X)$, $N_2(A)$, $N_2(B-A)$, $N(^4S)$ et $N(^4P)$. Afin de comparer les intensités d'émission des espèces (carrés avec échelle à gauche) et leurs abondances calculées par le modèle (ronds avec échelle à droite), les valeurs des émissions ont été rapportées aux valeurs du modèle dans le cas où le champ électrique réduit E/N_g est validé par le modèle.

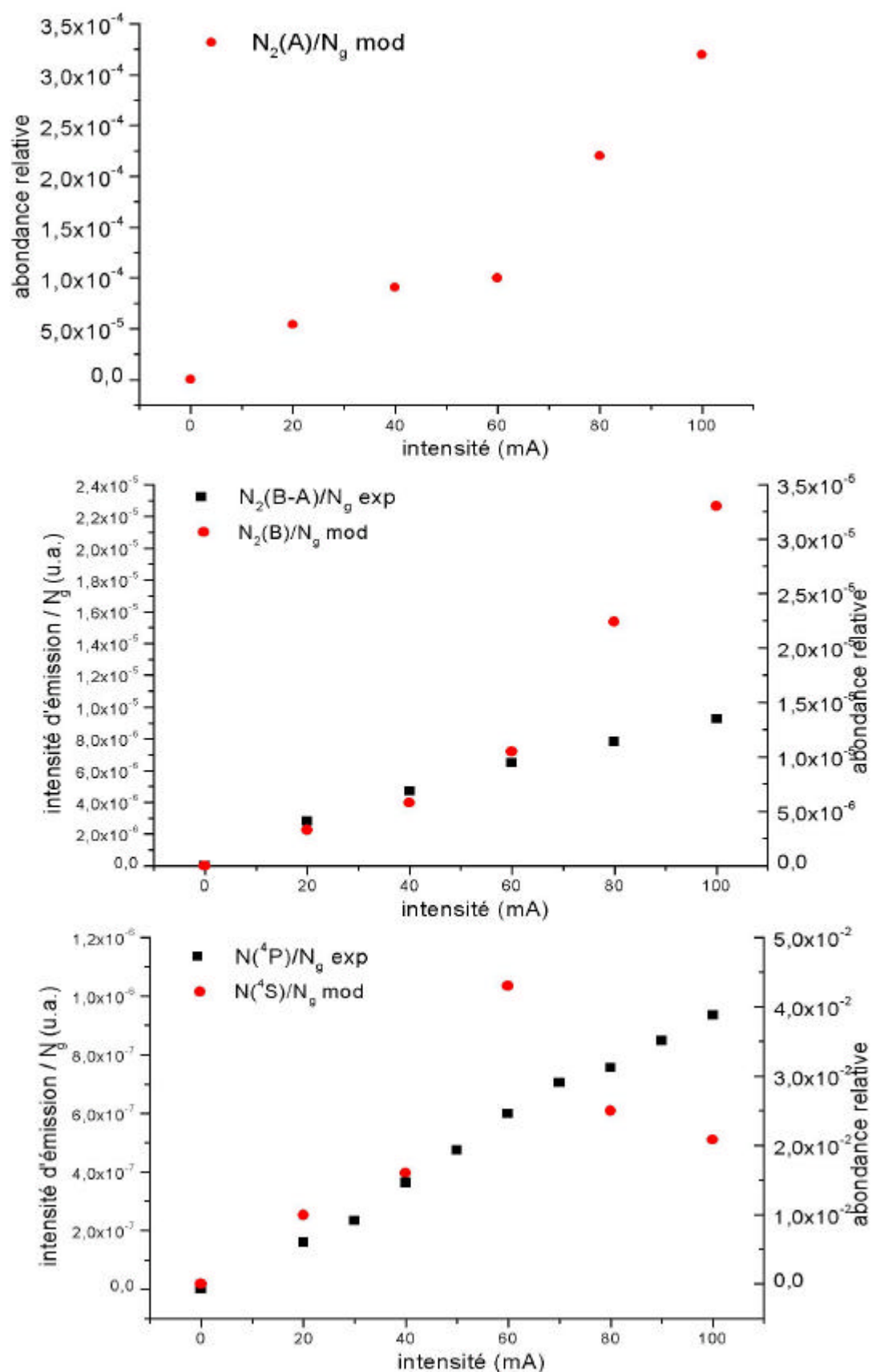


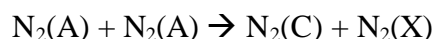
Figure 5-7 : suite et fin.

L'évolution générale des abondances relatives de $N_2(C)$, $N_2(B)$ et $N_2^+(B)$ prédite par le modèle est en accord avec celle observée expérimentalement. Toutes ces espèces voient leur abondance augmenter avec le courant électrique. Ceci est expliqué par l'accroissement de la densité électronique avec le courant, d'où une hausse de la production de ces espèces. Cette augmentation, linéaire dans le cas expérimental, montre que seules les collisions électroniques et les désexcitations radiatives sont prépondérantes dans le plasma et que des réactions secondaires sont minoritaires.

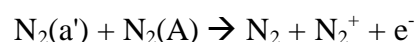
Par contre, à partir de 60 mA, le modèle prévoit l'apparition de mécanismes qui impliquent une production supplémentaire de $N_2(C)$, $N_2(B)$, $N_2(A)$ et $N_2^+(B)$ et une destruction de $N(^4S)$ entraînant la diminution de son abondance. Nous avons constaté dans le chapitre 4 une sous-estimation par le modèle du champ électrique réduit E/N_g pour une intensité supérieure à 60 mA. Il en est de même pour les abondances des espèces $N_2(C)$, $N_2^+(B)$ et $N_2(B)$ qui sont surestimées par le modèle dans cette gamme d'intensité. Nous allons démontrer que tous ces écarts entre modèle et expérience sont corrélés.

Plaçons-nous dans le cas d'une intensité supérieure à 60 mA :

Le modèle surestime l'abondance de $N_2(A)$. Or, cette espèce réagit pour former $N_2(C)$:



Ceci implique une surestimation de l'abondance de $N_2(C)$, comme prédit par le modèle. Par ailleurs, $N_2(A)$, par ionisation associative produit des électrons et N_2^+ selon la réaction :

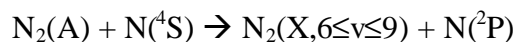


Si l'abondance de $N_2(A)$ est surévaluée dans le modèle, alors ce dernier doit aussi surestimer l'abondance de N_2^+ , ce qui est le cas. Nous avons par la même occasion une augmentation supplémentaire de la production d'électrons par cette réaction. Le modèle prévoit alors que le plasma, qui régule la densité électronique, génère moins d'électrons par la réaction suivante :



et sous-estime alors E/N_g .

Concernant $N(^4S)$, le modèle prédit à partir de 60 mA une baisse brutale de son abondance. Ceci est expliqué par la réaction de $N(^4S)$ avec $N_2(A)$:

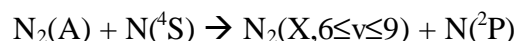


Le modèle surestimant $\text{N}_2(\text{A})$ dans cette gamme de courant, la réaction de destruction de $\text{N}({}^4\text{S})$ présentée ci-dessus devient prépondérante par rapport à la formation de $\text{N}({}^4\text{S})$. Il en découle une diminution de l'abondance de $\text{N}({}^4\text{S})$.

L'évolution générale de $\text{N}_2(\text{C})$, $\text{N}_2(\text{B})$ et $\text{N}_2^+(\text{B})$ prédite par le modèle est en accord avec les expériences. Cependant, nous observons un écart pour une intensité supérieure à 60 mA entre le modèle et l'expérience mettant en évidence une sur-estimation de $\text{N}_2(\text{C})$, $\text{N}_2(\text{B})$, $\text{N}_2(\text{A})$ et $\text{N}_2^+(\text{B})$. En se basant sur les mécanismes présents dans le module chimique du modèle, il est possible d'expliquer et de corréliser tous ces écarts. Ainsi, une mauvaise estimation de l'abondance d'une espèce implique le même phénomène sur les autres composés. **Cette mauvaise estimation de l'abondance provient alors soit d'une constante cinétique mal évaluée, soit d'une réaction manquante permettant à $\text{N}_2(\text{C})$, $\text{N}_2(\text{B})$, $\text{N}_2(\text{A})$ ou $\text{N}_2^+(\text{B})$ d'être détruits ou bien à $\text{N}({}^4\text{S})$ d'être produit.** Mais les écarts observés étant tous reliés, nous ne pouvons pas établir la source de l'erreur commise par le modèle. Une étude similaire à plus forte pression va nous permettre de la préciser.

5.4.a.b Pression de 4,16 mbar

La Figure 5-8 ci-dessous présente de la même façon les comparaisons entre le modèle et l'expérience pour une pression de 4,16 mbar dans N_2 pur. Comme dans le cas précédent à une pression de 0,93 mbar, les évolutions générales de $\text{N}_2(\text{C})$, $\text{N}_2(\text{B})$ et $\text{N}_2^+(\text{B})$ sont bien corrélées entre le modèle et l'expérience. Cependant, le modèle ici ne prédit pas une surestimation de l'abondance de ces espèces à forte intensité. De plus, nous observons une diminution de l'abondance de $\text{N}({}^4\text{S})$ avec le courant, variation seulement constatée à faible intensité à une pression de 0,93 mbar. Ceci est expliqué par une énergie des électrons beaucoup plus faible à cette pression que dans le cas précédent. L'atome d'azote étant formé par impact électronique sur N_2 , cette production est alors plus faible. La diminution de $\text{N}({}^4\text{S})$ avec le courant vient de sa réaction avec $\text{N}_2(\text{A})$ qui voit, lui, son abondance augmenter :



Cette explication confirme l'évolution de $N(^4S)$ à une pression de 0,93 mbar étudiée précédemment avec une augmentation de son abondance par dissociation électronique, puis une réaction prépondérante à forte intensité de destruction par $N_2(A)$.

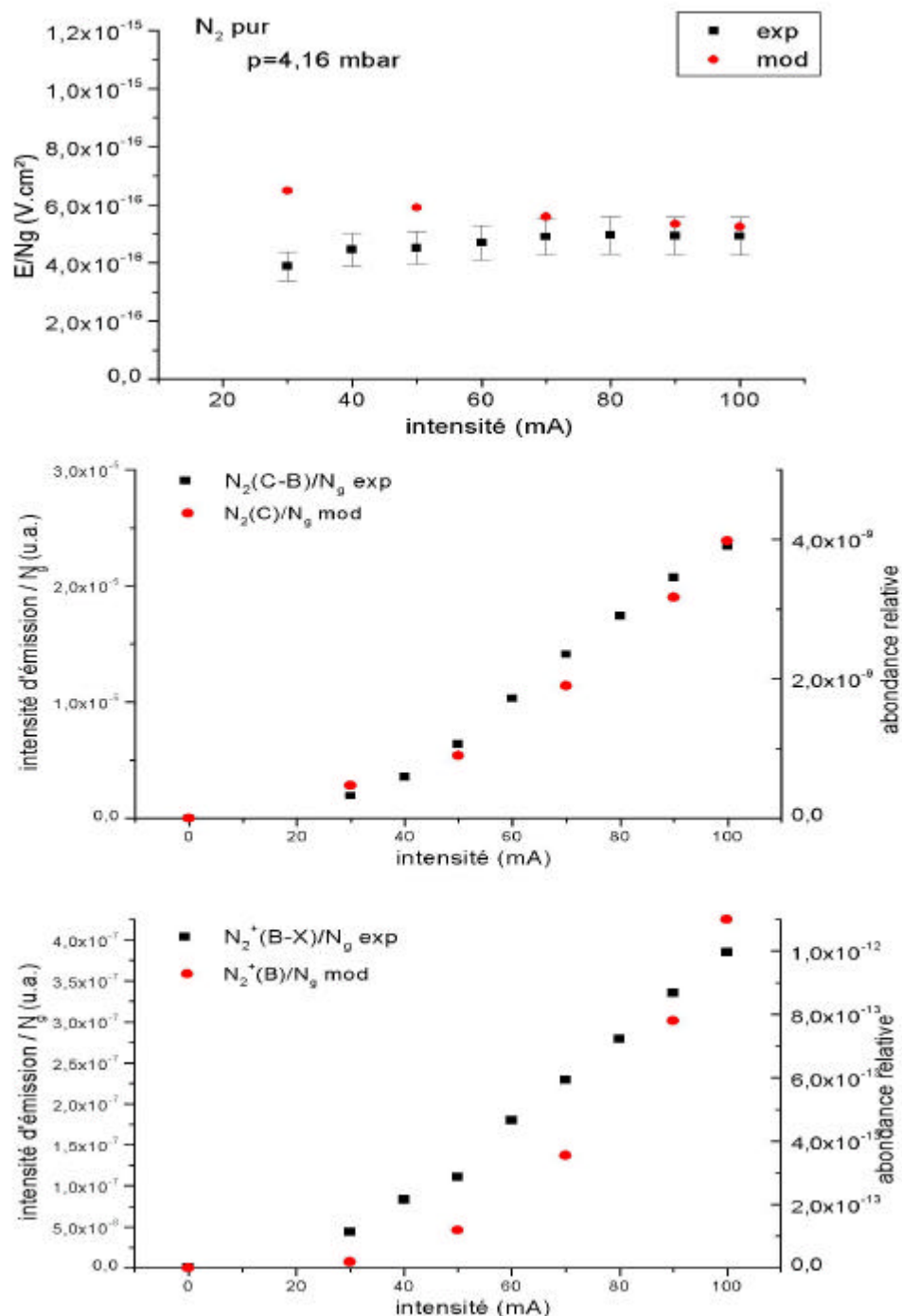


Figure 5-8 : Variation en fonction du courant électrique à $P=4,16$ mbar du champ électrique réduit E/N_g et des intensités d'émission des différentes espèces présentes (ou leur transition observée) dans le réacteur : $N_2(C-B)$, $N_2^+(B-X)$, $N_2(A)$, $N_2(B-A)$, $N(^4S)$ et $N(^4P)$.

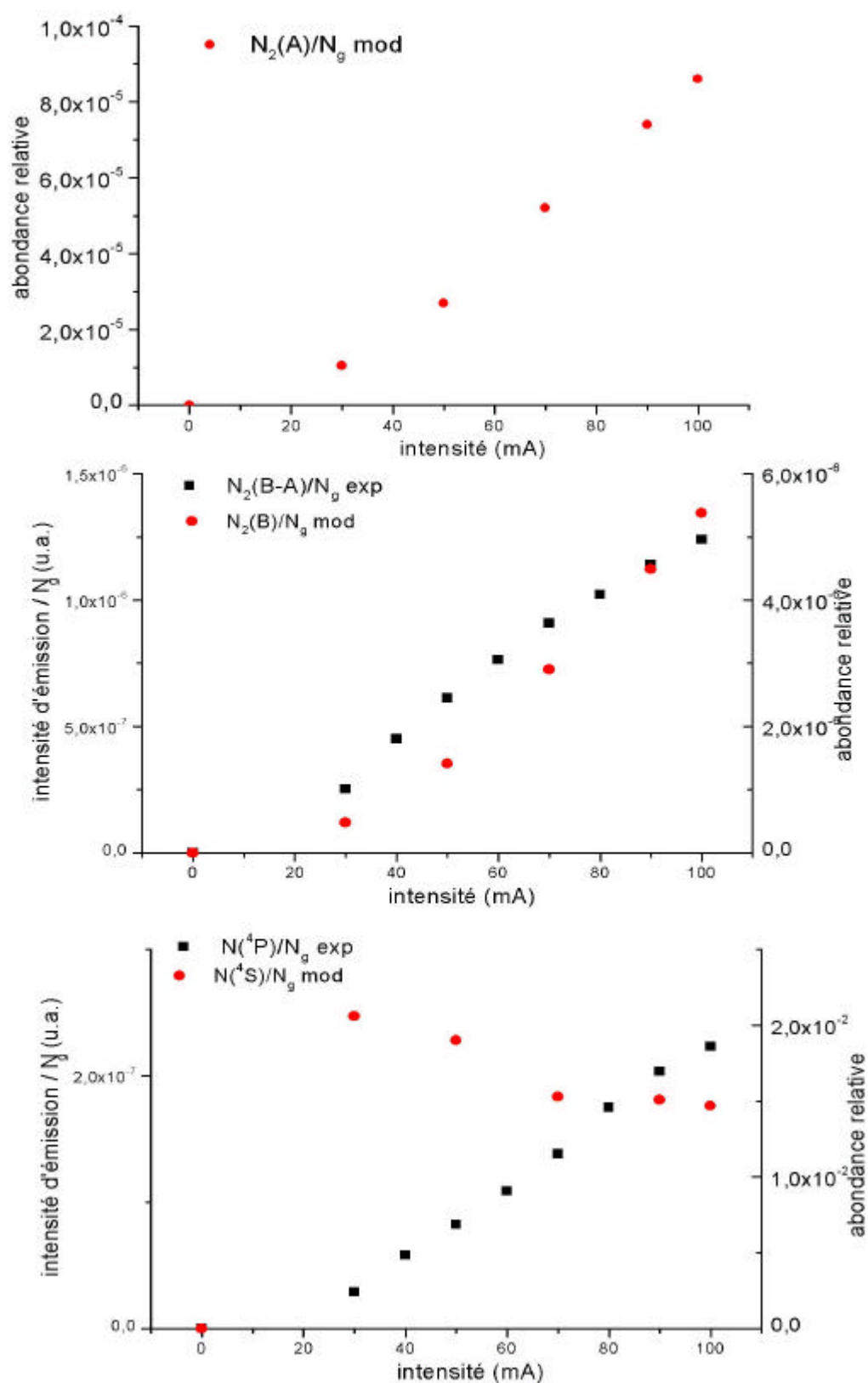


Figure 5-8 : suite et fin.

La surestimation par le modèle des abondances de $N_2(C)$, $N_2(B)$, $N_2(A)$ et $N_2^+(B)$ observée à faible pression n'est pas constatée à une pression plus forte. Il faut rappeler qu'à plus forte pression, l'énergie des électrons est plus faible. De plus, cette surévaluation est observée à fort courant, donc à forte densité électronique. Il semble donc **qu'un processus électronique impliquant l'azote moléculaire ait sa constante cinétique surestimée dans le module chimique**. Pour déterminer la ou les réactions impliquées, il faudrait effectuer un test de sensibilité du modèle en modifiant les constantes cinétiques de chaque réaction électronique afin de corréler l'évolution des espèces entre le modèle et l'expérience. Cependant, cette étude, longue en temps de calcul, n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail.

5.4.b. Décharge dans N_2/CH_4

En plus des expériences réalisées par spectrométrie UV-Vis (valeurs numériques présentées dans le Tableau 5-5), deux séries d'expériences en spectrométrie IR ont été réalisées dans une décharge N_2/CH_4 aux pressions de 2,7 et 8 mbar respectivement. Les comparaisons entre les résultats issus de la spectrométrie UV-Vis et ceux issus de la spectrométrie IR seront à modérer, les pressions étant différentes entre les deux méthodes expérimentales. Cependant, nous verrons que des comportements analogues sont observés dans les cas suivants :

spectrométrie UV-Vis : 0,93 mbar \leftrightarrow spectrométrie IR : 2,7 mbar

spectrométrie UV-Vis : 4,16 mbar \leftrightarrow spectrométrie IR : 8 mbar

Les abondances de HCN et NH_3 déterminées expérimentalement n'ont pas été insérées dans le Tableau 5-5, les pressions de ces expériences étant différentes des cas étudiés en spectrométrie UV-Vis.

cas d'étude	gaz initial	T (°K)	I (mA)	Pression (mbar)	débit (sccm)	E/N exp (V.cm ⁻¹)	E/N mod (V.cm ⁻¹)	N ₂ (C)/N _g exp	N ₂ (C)/N _g mod	N ₂ (B)/N _g exp	N ₂ (B)/N _g mod	N ₂ +(B)/N _g exp	N ₂ +(B)/N _g mod	N ₂ (A)/N _g mod	N ₂ (P)/N _g exp	N ₂ (S)/N _g mod
3	N ₂ /CH ₄	321	20	0,92	3,25	9,65E-16	9,84E-16	6,64E-05	2,72E-09	1,06E-06	1,60E-06	--	2,00E-13	2,60E-05	4,96E-08	7,66E-03
		356	40	0,92	3,25	9,04E-16	8,67E-16	1,28E-04	4,18E-09	2,30E-06	6,00E-06	--	8,70E-14	4,70E-05	2,15E-07	
		378	60	0,93	3,25	8,60E-16	9,02E-16	1,94E-04	8,60E-09	2,90E-06	8,00E-06	--	1,57E-12	8,50E-05	3,35E-07	9,90E-03
		408	80	0,93	3,25	8,30E-16	8,57E-16	2,52E-04	1,12E-08	2,60E-06	1,26E-05	--	3,20E-12	1,21E-04	3,83E-07	1,12E-02
		434	100	0,94	3,25	7,81E-16	8,23E-16	2,92E-04	1,34E-08	1,97E-06	1,69E-05	--	5,50E-12	1,54E-04	3,99E-07	1,21E-02
4	N ₂ /CH ₄	358	20	4,11	25	4,00E-16	7,33E-16	1,40E-05	4,50E-10	8,51E-08	1,39E-07	--	1,01E-15	3,60E-06	1,03E-08	1,02E-02
		481	40	4,15	25	5,55E-16	7,41E-16	6,60E-05	1,25E-09	3,24E-07	6,00E-07	--	9,60E-15	1,26E-05	2,25E-08	5,50E-03
		585	60	4,17	25	5,18E-16	7,37E-16	9,52E-05	2,10E-09	5,00E-07	1,23E-06	--	3,30E-14	2,10E-05	6,70E-08	3,88E-03
		624	80	4,19	25	5,27E-16	7,27E-16	1,68E-04	2,90E-09	6,22E-07	1,90E-06	--	7,37E-14	3,00E-05	1,12E-07	3,44E-03
		683	100	4,21	25	5,06E-16	7,14E-16	2,66E-04	3,77E-09	7,13E-07	2,83E-06	--	1,49E-13	4,95E-05	1,25E-07	3,25E-03
cas d'étude	gaz initial	T (°K)	I (mA)	Pression (mbar)	débit (sccm)	Ha/Ng exp	Hb/Ng exp	H/Ng mod	H ₂ /N _g mod	CN(X)/N _g mod	CN(B)/N _g exp	CN(B)/N _g mod	NH(A)/N _g exp	CH(A)/N _g exp	HCN/Ng mod	C ₂ H ₂ /N _g mod
3	N ₂ /CH ₄	321	20	0,92	3,25	6,22E-08	--	2,42E-02	1,80E-02	5,30E-11	5,80E-07	2,55E-13	2,56E-07	2,27E-08	1,96E-02	2,86E-09
		356	40	0,92	3,25	2,84E-07	1,15E-08	1,25E-02	2,39E-02	1,40E-13	1,42E-06	4,30E-16	4,73E-07	4,62E-08	1,98E-02	6,77E-10
		378	60	0,93	3,25	6,55E-07	2,04E-08	1,68E-02	2,19E-02	1,30E-14	1,95E-06	4,70E-17	6,59E-07	7,33E-08	1,98E-02	1,46E-09
		408	80	0,93	3,25	2,43E-06	6,12E-09				1,69E-06		7,56E-07	7,96E-08		
		434	100	0,94	3,25	5,23E-06	1,02E-07				1,75E-06		7,66E-07	6,47E-08		
4	N ₂ /CH ₄	358	20	4,11	25	1,32E-08	--	4,20E-05	1,67E-02	1,66E-12	2,28E-07	6,20E-15	3,58E-08	--	1,11E-02	3,30E-11
		481	40	4,15	25	5,56E-08	--	2,60E-04	2,63E-02	1,25E-12	9,14E-07	3,60E-15	1,50E-07	2,12E-08	1,76E-02	1,00E-10
		585	60	4,17	25	1,38E-07	--	6,30E-04	2,90E-02	3,30E-13	2,13E-06	8,90E-16	2,84E-07	3,26E-08	1,97E-02	1,55E-10
		624	80	4,19	25	3,05E-07	--				3,65E-06		4,93E-07	3,11E-08		
		683	100	4,21	25	4,72E-07	2,21E-08	1,13E-03	2,94E-02	1,10E-13	5,47E-06	3,66E-16	7,56E-07	9,24E-08	2,00E-02	2,32E-10

Tableau 5-5 : valeurs numériques des expériences et du modèle (en gras) concernant les cas d'étude 3 et 4 pour une décharge dans N₂/CH₄. -- : non détecté. Les cases vierges correspondent au cas où le modèle n'a pas pu converger et ainsi donner une valeur d'abondance.

5.4.b.a Pression de 0,93 mbar

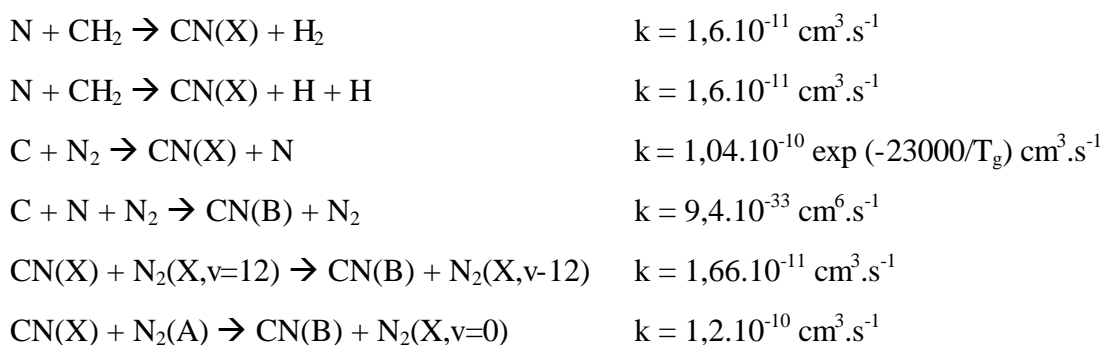
Comme dans les précédents cas d'étude, la Figure 5-9 montre les variations d'abondances des composés observées et/ou prédites par le modèle. En plus de celles des espèces étudiées dans une décharge N₂ pur, sont présentées :

- les émissions observées de NH(A-X), CH(A-X), CN(B-X)
- 2 transitions de l'atome d'hydrogène (Balmer α et β) comparées à son abondance calculée par le modèle.

Le Tableau 5-5 ci-dessus présente de plus les abondances prédites par le modèle pour ces espèces (sauf CH qui n'est pas inclus dans le schéma chimique) et pour H₂, HCN et C₂H₂ (pour lesquels nous reviendrons sur les valeurs avec la détection des espèces gazeuses). Le modèle n'a pas réussi à converger pour certains cas expérimentaux. Ce problème provient du nombre plus important de réactions mises en jeu. Il faut rappeler que le modèle a pour paramètre d'entrée les abondances initiales des composés présents. Celles-ci sont entrées par le modélisateur et doivent correspondre aux valeurs attendues, afin de faciliter la convergence du modèle. L'ajout de réactions

supplémentaires rend encore plus délicate cette convergence et le modélisateur doit ainsi tester plusieurs abondances initiales afin d'obtenir les sorties du modèle (certains tests sont effectués sur une durée de quelques jours avant d'obtenir une convergence du modèle). Ceci n'a donc pas été possible pour certains cas étudiés.

Par ailleurs, les abondances de CN calculées par le modèle sont inférieures à 2.10^{-13} , ce qui est équivalent pour le modèle à 0 (chapitre 3, section 3.2.b.a). Or, des émissions intenses de CN(B) sont observées dans chaque décharge de N_2/CH_4 , ce qui entraîne **une incompatibilité entre les abondances calculées par le modèle et les émissions observées**. Regardons les réactions de formation de CN insérées dans le module chimique :



Dans l'atmosphère de Titan, HCN est photodissocié pour former H et CN selon la réaction suivante :



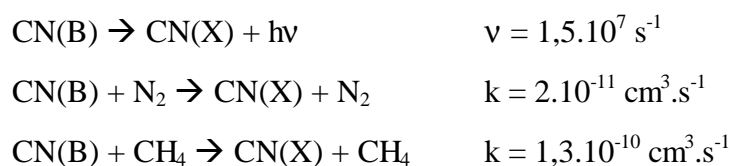
Par comparaison, une réaction électronique pourrait avoir lieu dans le réacteur avec HCN, celui-ci étant présent en quantité notable (abondance d'environ 10^{-3} dans l'expérience, présentée plus loin) :



Nous avons remarqué plus haut (section 5.1.a.) que l'absence dans le modèle du radical CH pourrait entraîner une erreur sur la détermination de l'abondance de CN à cause de la réaction suivante, non prise en compte dans le modèle :



Concernant les puits de CN(B), trois réactions sont proposées dans le modèle :



Dans la décharge, CH₄ est totalement dissocié et ne participe donc pas à ces réactions. Seuls sont possibles la fluorescence de CN(B) et la réaction de "quenching" avec N₂. **Une étude de sensibilité doit être entreprise afin de vérifier les valeurs de la fréquence d'émission de CN(B) et la constante de réaction concernant le "quenching". Il en est de même pour les réactions de formation de CN proposées ci-dessus.**

Les valeurs du modèle étant incompatibles, nous n'avons pas inséré sur les graphiques les abondances de CN(B) calculées par celui-ci.

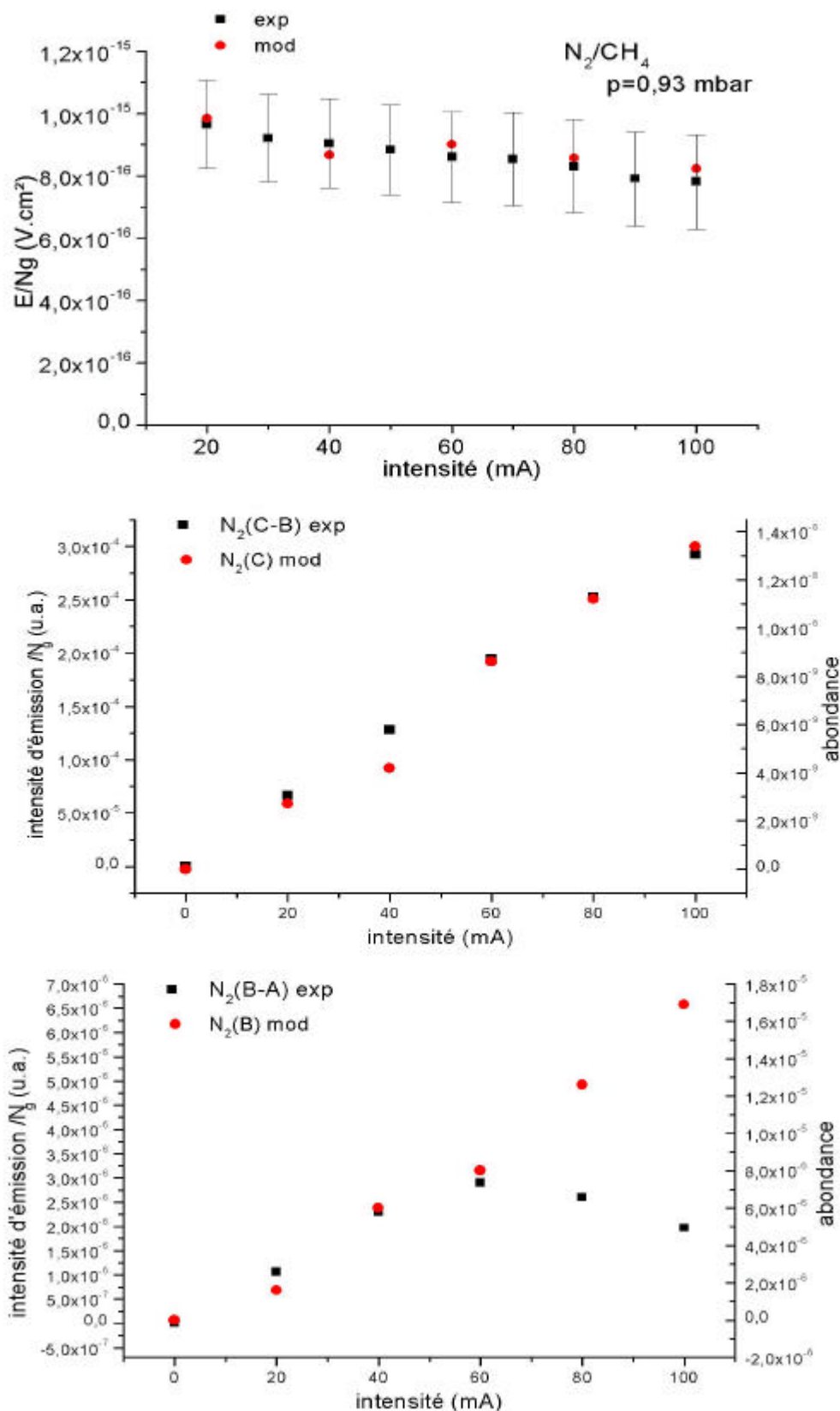


Figure 5-9 : Variation du champ électrique réduit E/N_g et des intensités d'émission des différentes espèces présentes (ou de leur transition observée) dans le réacteur en fonction du courant électrique: $N_2(C-B)$, $N_2(B-A)$, $N_2(A)$, $N(^4S)$, $N(^4P)$, $NH(A-X)$, $CH(A-X)$, $CN(B-X)$, H_a et H_b . Décharge N_2/CH_4 , $P=0.93$ mbar.

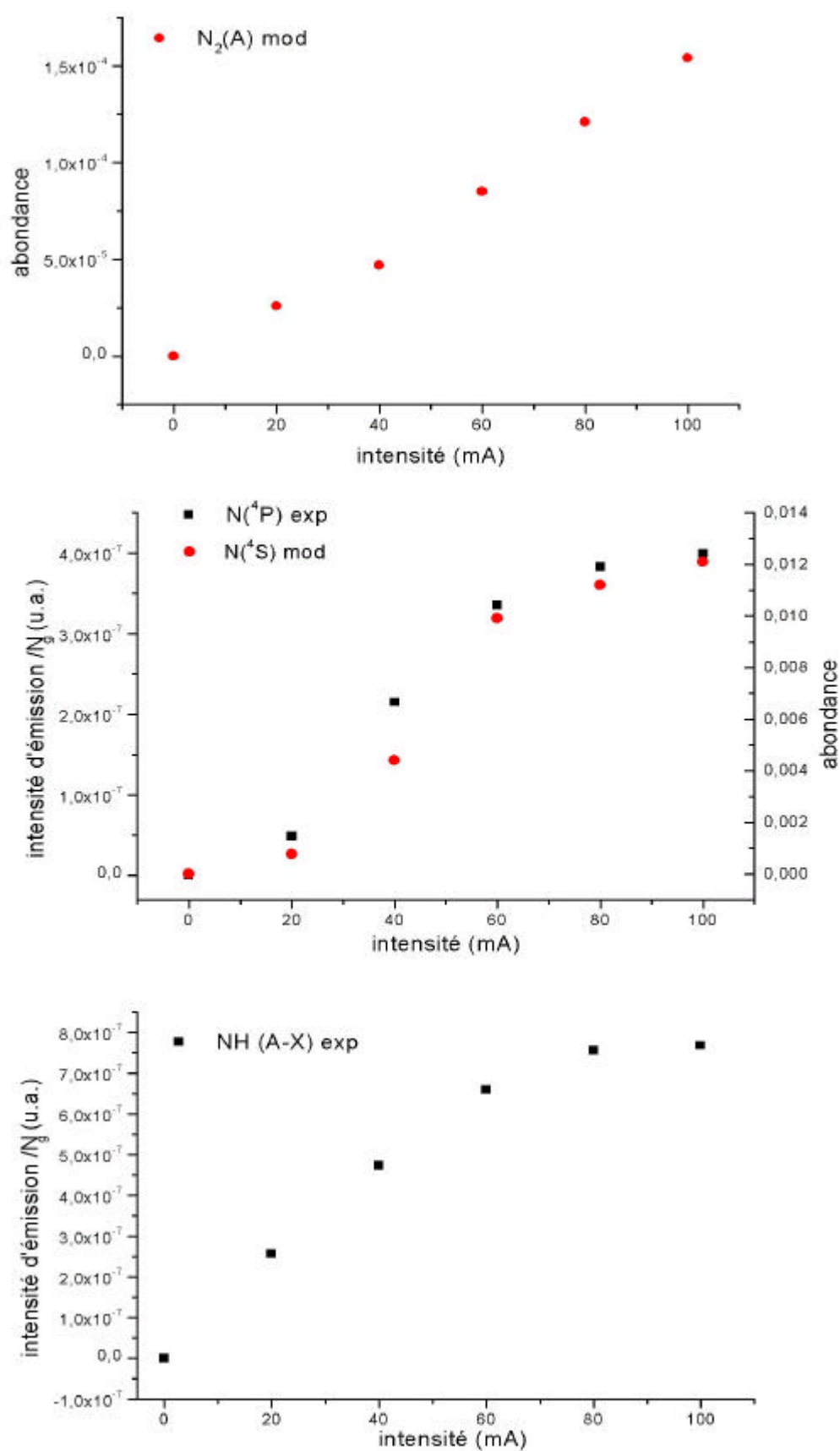


Figure 5-9 : suite.

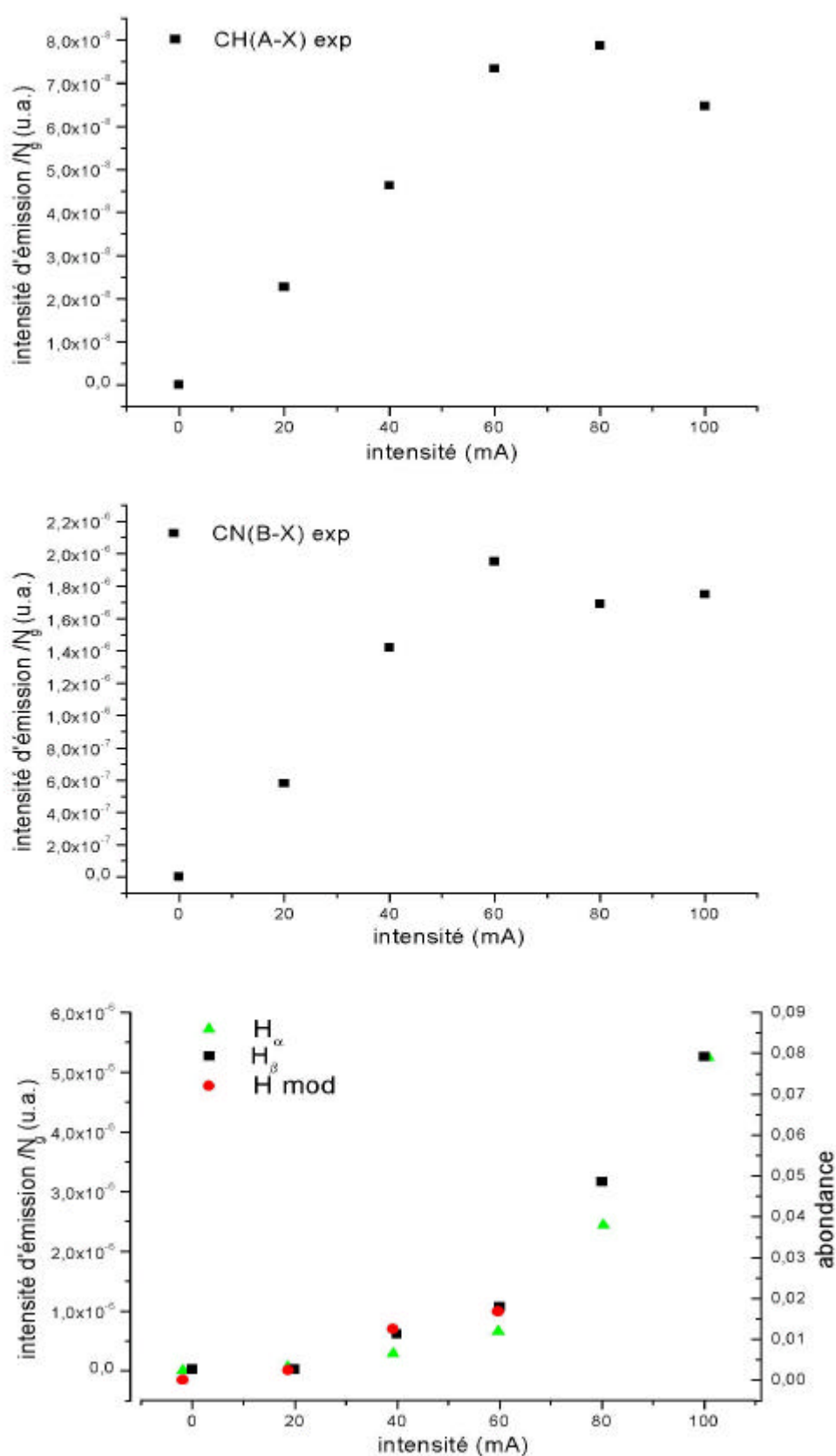
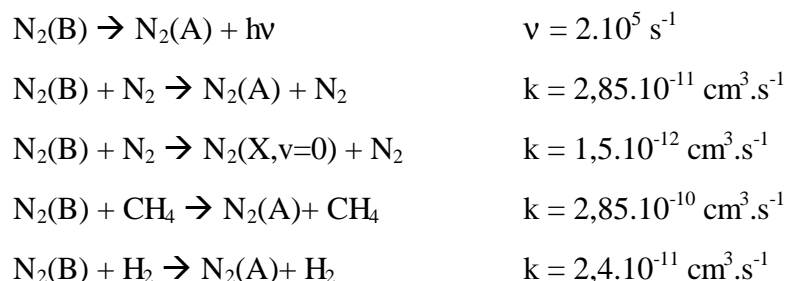


Figure 5-9 : suite et fin.

Le bon accord sur le champ électrique réduit E/N_g entre le modèle et l'expérience (écarts de 5% maximum) entraîne une parfaite description énergétique du plasma. Nous avons constaté (dans le cas de N_2 pur à cette pression) que $N_2(C)$ est formé majoritairement à partir d'une collision électronique avec $N_2(X)$. L'accord entre le modèle et l'expérience sur l'évolution de l'abondance de $N_2(C)$ valide cette description et aucune autre réaction de production de $N_2(C)$ n'est observée dans ce cas.

L'abondance de N_2^+ n'est pas représentée sur le graphique, sa transition $N_2^+(B-X)$ n'étant pas observée (comme nous l'avons expliqué à la section 5.2. , N_2^+ réagit totalement avec CH_4 qui est en excès). Ceci est cohérent avec les valeurs numériques de l'abondance de $N_2^+(B)$ inférieures à 5.10^{-12} et par conséquent équivalentes pour le modèle à une abondance nulle.

Concernant $N_2(B)$, nous observons une diminution de son abondance à partir de 60 mA qui n'est pas prévue par le modèle. Il existe donc une réaction de destruction de $N_2(B)$ mal évaluée ou non prise en compte par le modèle. Celui-ci prévoit une destruction de $N_2(B)$ selon les réactions suivantes :



Il semblerait que la dernière réaction soit responsable de l'écart entre le modèle et l'expérience. Si nous regardons l'abondance de l'atome d'hydrogène, nous observons une brusque augmentation au-dessus de 60 mA. Le modèle n'ayant pas convergé pour les forts courants, il ne nous est pas possible de vérifier si le modèle aurait prédit cette évolution. Cependant, l'étude à 4,16 mbar effectuée ci-après confirme que le modèle ne prédit pas cette évolution. Ainsi, le modèle sous-estime l'abondance de H , il sous-estime en conséquence celle de H_2 . Par conséquent, **le mécanisme responsable de la diminution de $N_2(B)$ à fort courant doit être la destruction de celui-ci par H_2 , sous-évaluée par le modèle, due à une sous-estimation de l'abondance de H_2 .**

Il faut maintenant comprendre d'où vient la production additionnelle d'hydrogène à fort courant. Nous remarquons aussi que pour un fort courant, $N(^4P)$ et $NH(A)$ voient leur abondance se stabiliser, alors que les abondances de $CH(A)$ et $CN(B)$ diminuent. Ainsi, **à fort courant électrique, un ou plusieurs processus deviennent prépondérants provoquant la destruction de CH et CN et la formation de H .** Des variations d'abondances similaires ont été observées pour HCN et NH_3 à une pression de 2,7 mbar, les résultats étant présentés ci-dessous.

5.4.b.b Pression de 2,7 mbar

Les évolutions de HCN et NH_3 en fonction du courant électrique sont présentées sur la Figure 5-10. L'abondance de NH_3 est comprise entre 4 et $8 \cdot 10^{-4}$ tandis que celle de HCN est de l'ordre de 10^{-3} . Ceci montre que l'ammoniac est un produit majoritaire dans la simulation. L'étude concernant la présence de cette espèce a été effectuée en section 5.1.b.

Concernant HCN , l'abondance estimée par le modèle varie entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ (pressions de 0,93 et 4,16 mbar). Nous constatons alors un écart d'un facteur 10 au maximum avec une surestimation du modèle, ce qui est assez conséquent. Une raison expérimentale peut expliquer cet écart : le mélange gazeux produit dans le réacteur circule dans un tombac jusqu'à la cellule de mesure IR. Il se peut que HCN s'adsorbe sur les parois internes du tombac, ce qui entraîne une diminution de son abondance dans la cellule de mesure. Un outil expérimental pour passer outre ce phénomène physique serait d'estimer l'abondance du gaz *in situ*. Une technique appelée CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) est actuellement développée au LISA dans le cadre du programme SET-UP afin de déterminer l'abondance de composés par spectrométrie d'absorption IR *in situ*. Cette technique et ses atouts seront décrits dans le dernier chapitre sur les perspectives de ce travail.

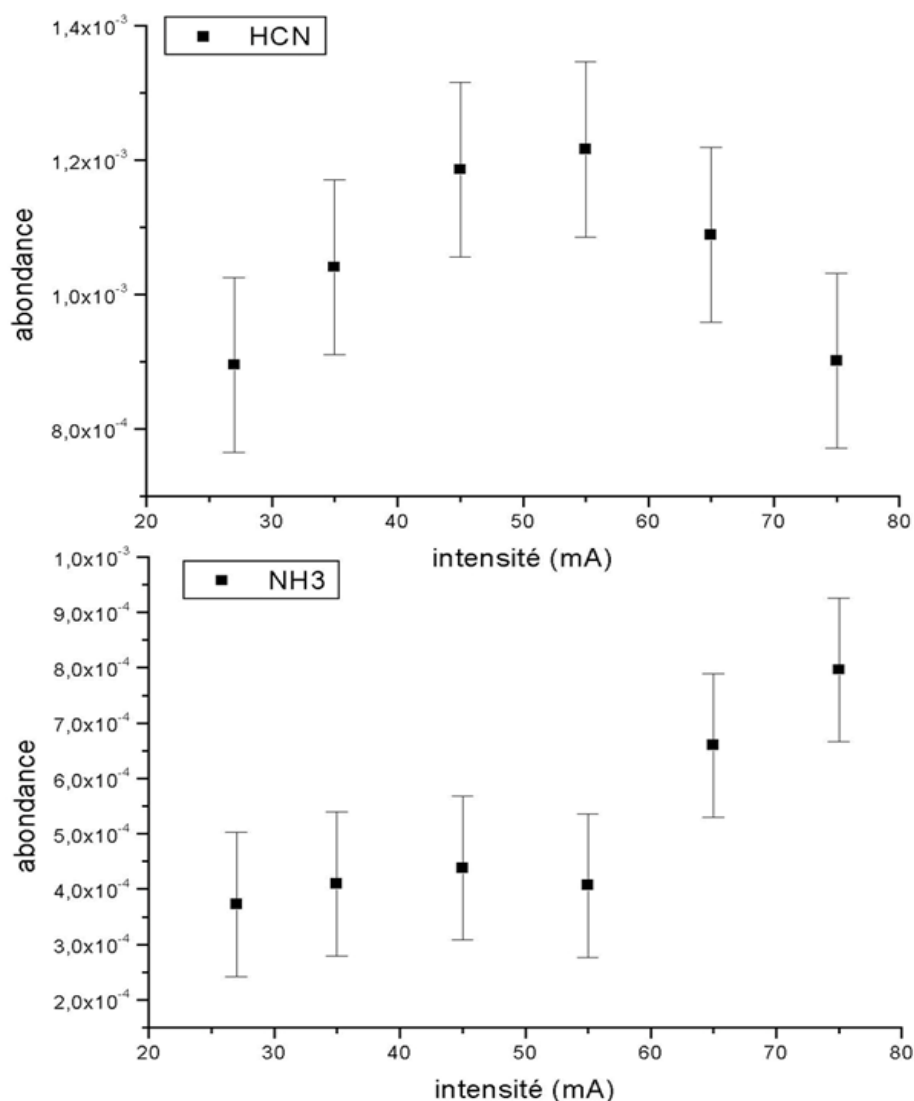
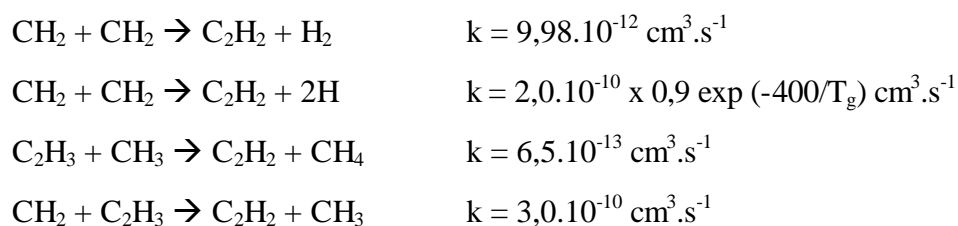
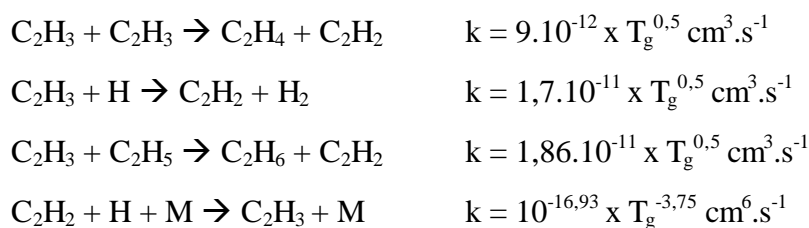


Figure 5-10 : abondances de HCN et NH₃ déterminées à partir des spectres d'absorption IR. Décharge N₂/CH₄. Pression de 2,7 mbar. Influence de l'intensité de la décharge.

Les abondances de C₂H₂ estimées expérimentalement sont de l'ordre de 10⁻⁵, mais n'ont pas été déterminées précisément à cause des bandes d'absorption intenses de HCN qui se situent dans le même domaine spectral. Le modèle, quant à lui, propose des abondances de C₂H₂ comprises entre 10⁻⁹ et 10⁻¹¹, ce qui est incompatible avec les valeurs observées. Les réactions du modèle incluant cette espèce sont les suivantes :





La seule voie de destruction prévue par le modèle est la dernière réaction avec un mécanisme trimoléculaire, qui a une vitesse très faible compte tenu des pressions optées pour nos simulations. **Par conséquent, le modèle ne prend pas en compte une ou plusieurs réactions de formation de C₂H₂.** Nous avons vu précédemment que l'absence du radical CH dans le modèle pouvait entraîner une erreur sur le calcul de l'abondance de C₂H₂ (section 5.1.a.) en omettant la réaction suivante (Braun *et al.* (1967), [12]) :



Le modèle n'est donc pas valable concernant les sorties de C₂H₂, probablement du fait de l'absence du radical CH dans le module chimique. L'absence du radical C₂H, prédit dans les modèles photochimiques de Titan (présentés au chapitre 2) peut aussi expliquer la faible abondance de C₂H₂ déterminée par le modèle. Ces réactions devront aussi être incluses dans le modèle par la suite.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de l'abondance de HCN et NH₃. Tout comme l'évolution des radicaux détectés dans l'expérience à une pression de 0,93 mbar, nous observons à partir de 60 mA un changement de régime avec une diminution de l'abondance de HCN et une forte augmentation de celle de NH₃. Comme nous l'avions évoqué précédemment, **des réactions chimiques de destruction de HCN et de formation de NH₃ deviennent prépondérantes à fort courant électrique.** Nous nous sommes alors placés à une pression plus élevée afin de vérifier si ces processus ont toujours lieu.

5.4.b.c Pression de 4,16 mbar

La Figure 5-11 présente les résultats de cette étude. Nous n'apercevons plus les changements de variation d'abondance au-dessus de 60 mA. Par rapport au cas précédent, la

pression est plus forte, ce qui entraîne une énergie des électrons plus faible. Par conséquent, les constantes cinétiques des réactions électroniques sont plus faibles et les taux de formation des espèces dans le plasma sont inférieurs au cas précédent. Ainsi, les réactions secondaires observées à fort courant dans le cas d'une faible pression ne sont plus observées ici, les abondances des espèces étant plus faible.

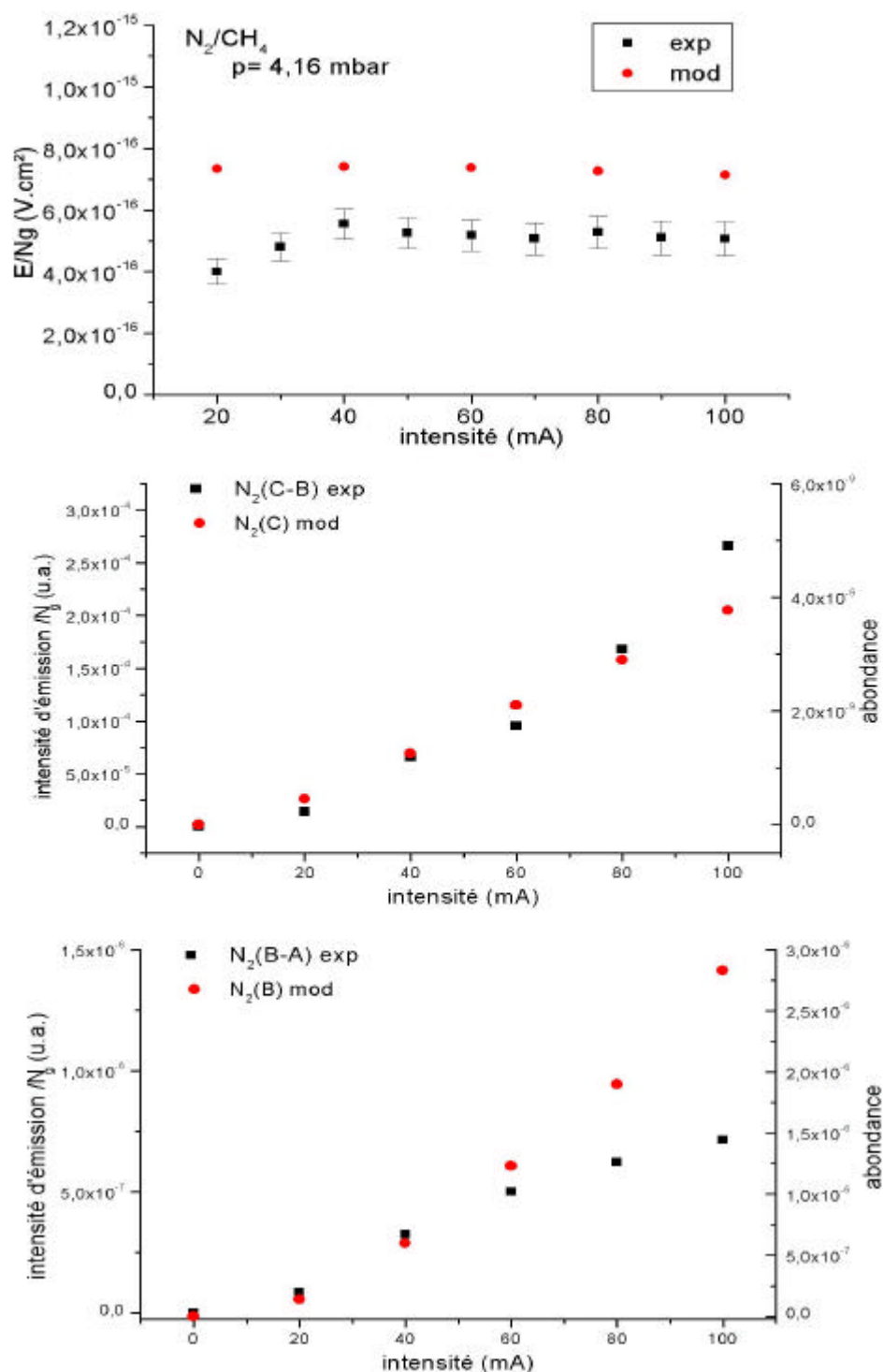


Figure 5-11 : Variation du champ électrique réduit E/N_g et des intensités d'émission des différentes espèces présentes (ou leur transition observée) dans le réacteur en fonction du courant électrique: $N_2(C-B)$, $N_2(B-A)$, $N_2(A)$, $N(^4S)$, $N(^4P)$, $NH(A-X)$, $CH(A-X)$, $CN(B-X)$ et H_a . Décharge N_2/CH_4 , $P=4,16$ mbar.

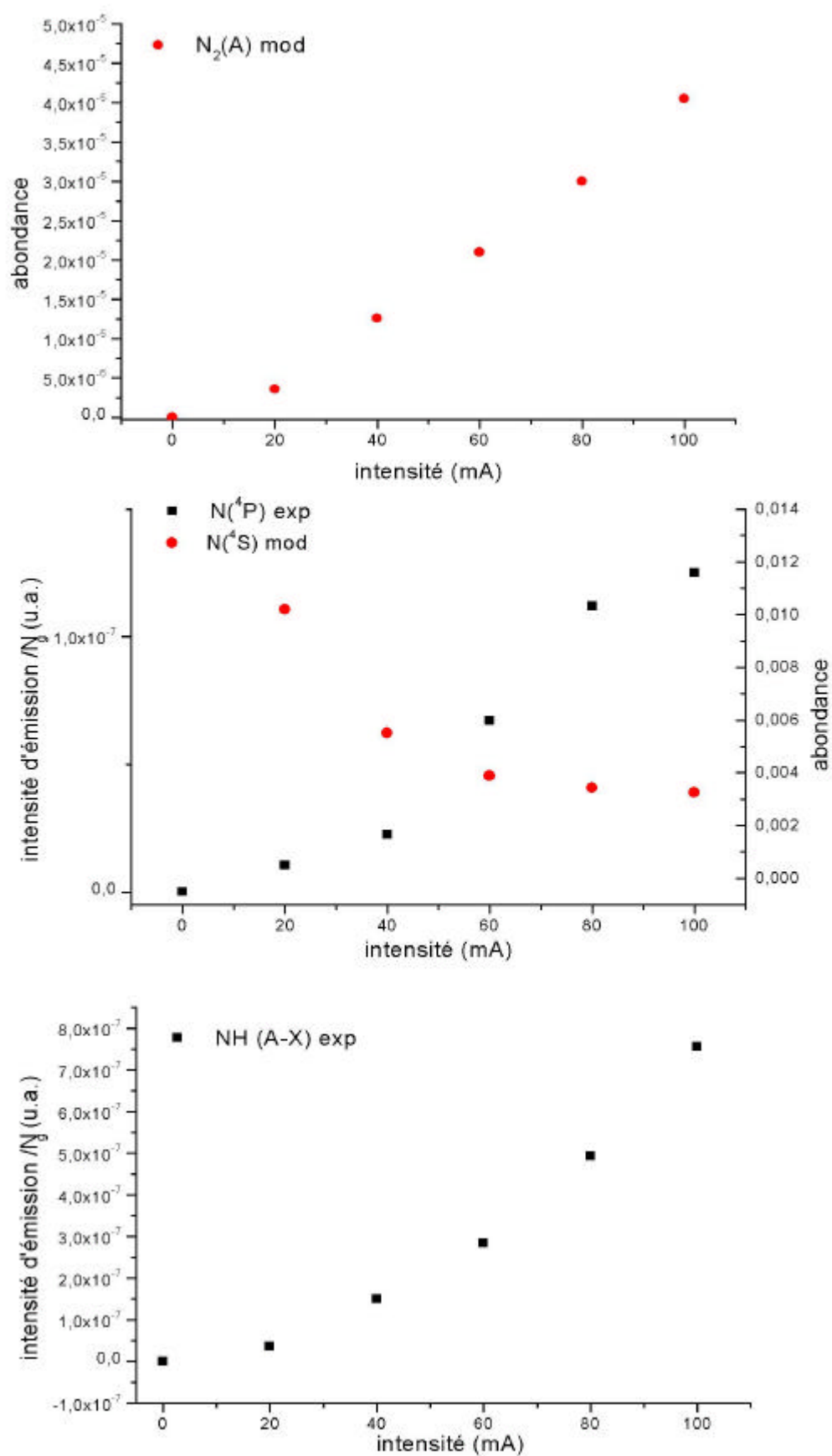


Figure 5-11 : suite.

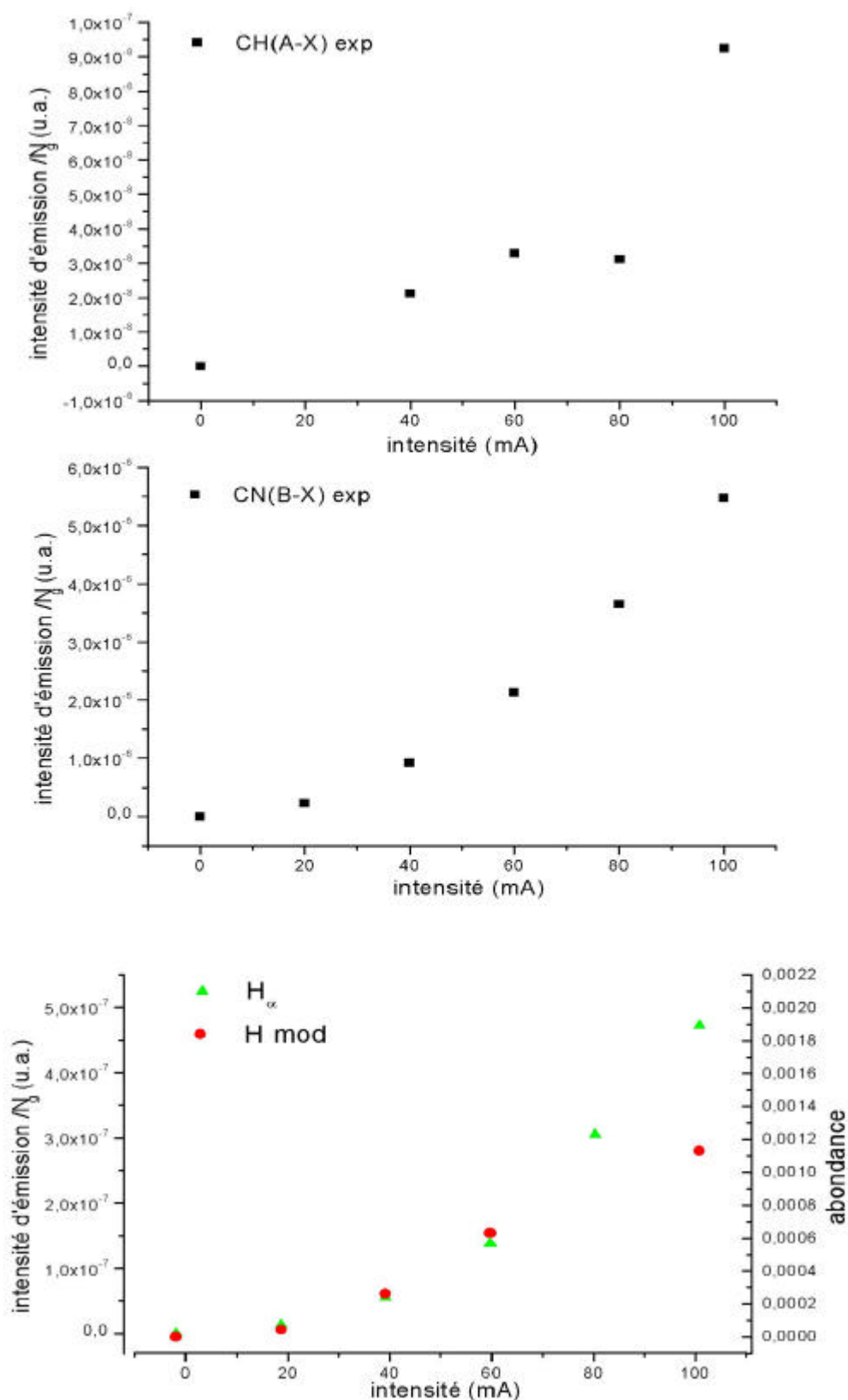
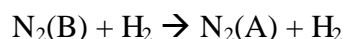


Figure 5-11 : suite et fin.

Deux exceptions sont tout de même observées : il s'agit de l'hydrogène atomique et de N₂(B). Au-dessus de 60 mA, un second processus de formation d'hydrogène atomique provoque

une augmentation brusque de son abondance (et par conséquent, H_2 doit aussi évoluer de manière similaire) tandis que $N_2(B)$ voit sa production diminuer, probablement du fait d'une réaction de destruction. On observe que le modèle ne prédit pas ces évolutions pour ces deux espèces. Par conséquent, la réaction de "quenching" (proposée plus haut, section 5.4.b.a) de $N_2(B)$ par H_2 est vérifiée :



H_2 étant sous-estimé par le modèle, ce dernier surestime donc $N_2(B)$. Par contre, nous ne savons toujours pas quel est le mécanisme supplémentaire responsable de la formation de l'hydrogène atomique à fort courant.

Nous pouvons observer aussi une cohérence entre le comportement énergétique du plasma et l'évolution des espèces produites : Nous avons parlé, au chapitre 4 section 4.3.b.c., d'une condition non stationnaire de la décharge à forte pression et fort courant, due à la dissociation partielle du méthane par les électrons. Cette hypothèse est vérifiée avec, à faible courant, une évolution de type exponentiel de l'abondance des espèces. De plus, le méthane a été détecté avec une abondance de 10^{-4} dans les simulations par spectrométrie IR dans le cas d'une pression de 8 mbar et d'un courant de 20 mA.

5.4.b.d Pression de 8 mbar

Les abondances calculées ici (et présentées sur la Figure 5-12) indiquent une diminution de leur valeur par rapport au cas précédent (2,7 mbar), faible pour HCN (abondance de l'ordre de 10^{-3}), et forte pour NH_3 (autour de 10^{-5}). L'évolution de l'abondance de HCN est à peu près linéaire (compte tenu des incertitudes) avec une tendance d'éloignement à la linéarisation à fort courant, comme dans le cas des radicaux détectés à une pression de 4 mbar.

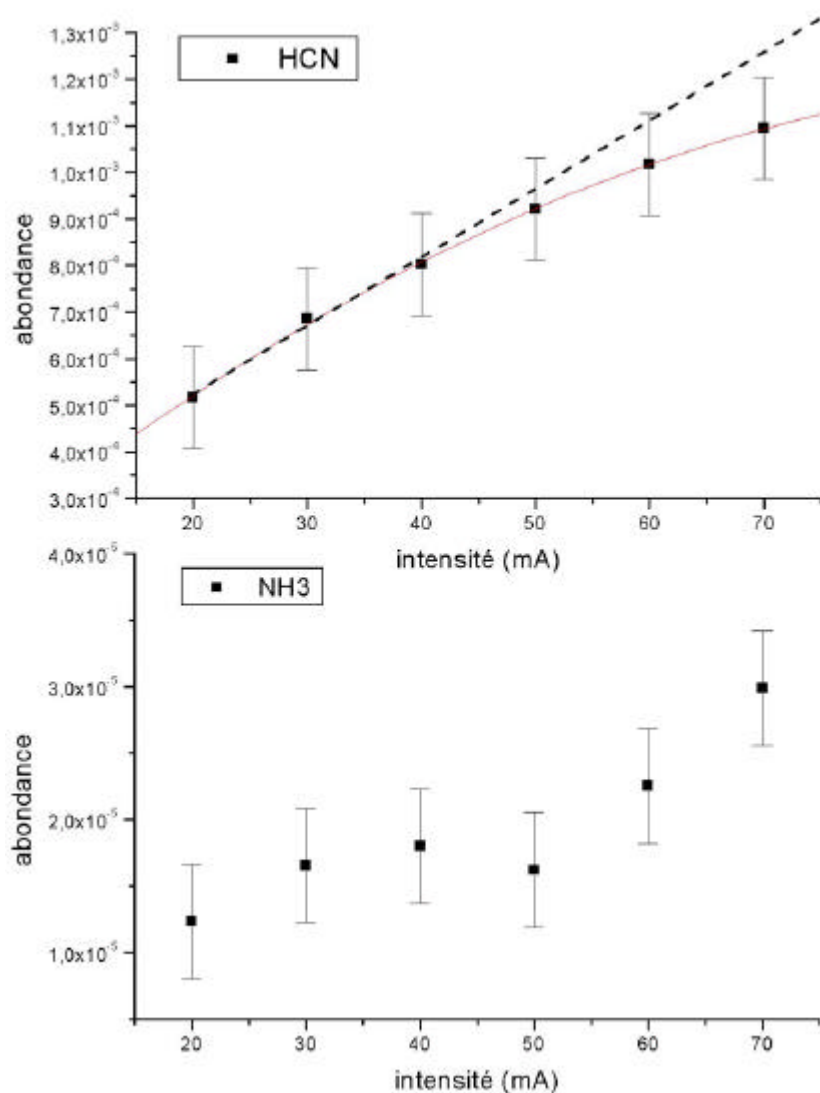


Figure 5-12 : abondances de HCN et NH₃ déterminées à partir des spectres d'absorption IR. Décharge N₂/CH₄. Pression de 8 mbar. Influence de l'intensité de la décharge.

NH₃ présente une évolution de son abondance similaire au cas présenté en section 5.4.b.b page 158. Le processus de formation de l'ammoniac, proposé en section 5.1.b. , serait ici vérifié :



La forte augmentation de l'abondance de H₂ entraînerait une augmentation de la vitesse des réactions ci-dessus afin de former NH₃.

Il nous reste maintenant à étudier l'évolution de la composition atomique des tholins formés dans le réacteur. Le regroupement des résultats expérimentaux présentés ci-dessus vont permettre de proposer des processus d'évolution des espèces dans le plasma, et notamment des tholins.

5.5. Composition atomique des tholins. Processus-clés d'évolution des espèces dans le plasma.

Les évolutions particulières en fonction du courant électrique de certaines espèces à une pression de 0,93 mbar nous ont amenés à étudier la composition atomique des tholins dans cette gamme de pression. Nous nous sommes donc placés à une pression constante de 1,5 mbar et nous avons analysé les tholins en fonction du courant électrique.

5.5.a. Influence du courant électrique

La Figure 5-13 présente la composition atomique des tholins en carbone, hydrogène et azote en fonction de l'intensité de la décharge, à une pression de 1,5 mbar. Pour des raisons expérimentales, seules trois mesures ont été effectuées à cette pression. Cependant, les mesures réalisées sont reproductibles avec une incertitude de seulement 3%.

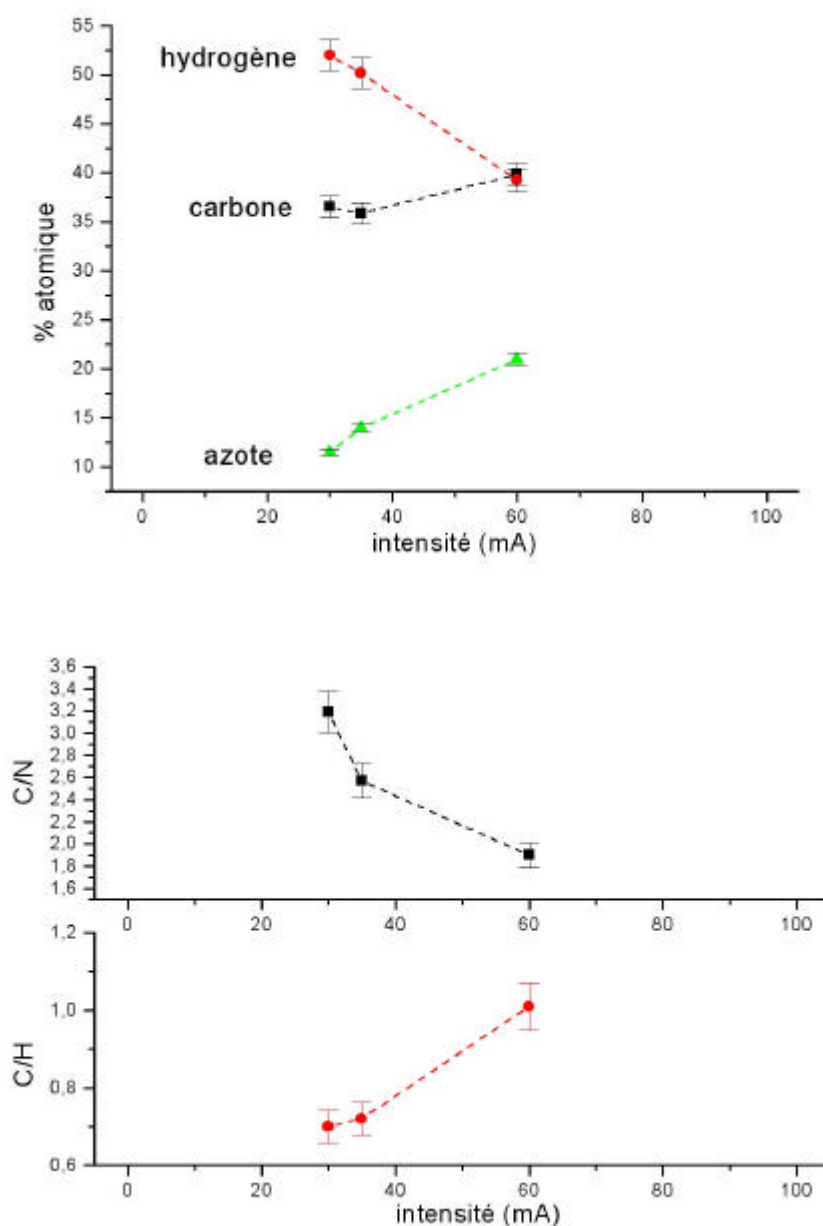


Figure 5-13 : variation en fonction de l'intensité du courant électrique de la composition atomique des tholins en carbone, hydrogène et azote et de leurs rapports C/N et C/H. Pression : 1,5 mbar. Les incertitudes expérimentales sur le pourcentage atomique sont de 3%.

Si le pourcentage atomique de carbone est à peu près constant, il n'en est pas de même pour l'azote et l'hydrogène qui voient leurs variations s'opposer avec une augmentation de l'azote et une diminution de l'hydrogène avec une augmentation de l'intensité du courant. Les rapports C/N et C/H ont aussi des variations opposées avec une baisse de C/N de 3,2 à 2 et une augmentation de C/H de

0,7 à 1,06. Cette variation est corrélée à la couleur des tholins qui varient du jaune clair au marron foncé. Nous avons donc un dépôt solide de composition différente en fonction de l'intensité. Comme nous allons le voir, ce changement de couleur est aussi constaté avec la variation de la position du dépôt dans le plasma.

5.5.b. Variation de l'abondance des espèces le long de la décharge

La photo de la Figure 5-14 nous montre des tholins qui ont une couleur extrêmement variable, du jaune au marron foncé selon l'endroit où ils sont formés sur l'axe du tube. Afin d'expliquer cette variation, nous avons réalisé l'expérience suivante : la fibre optique a été placée latéralement au tube, en début en en fin de réacteur pour comparer l'abondance des espèces au début et à la fin de la décharge. L'émission des espèces a été observée à travers le réacteur en verre (et non par la fenêtre en silice), qui absorbe aux alentours de 320 nm. Cela n'a donc pas empêché la détection d'espèces dans le plasma mais le volume du plasma observé étant moins grand, la détection des espèces est plus difficile avec un rapport signal sur bruit plus faible.

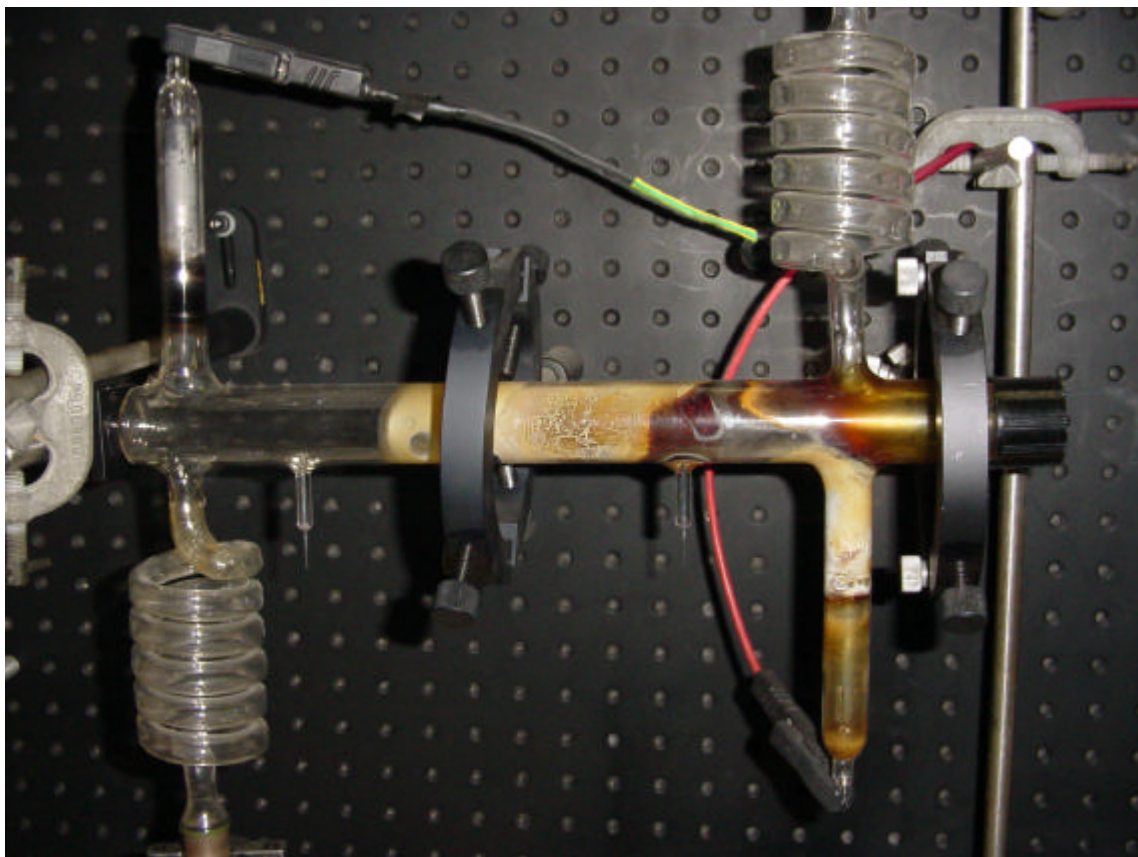


Figure 5-14 : image du réacteur après deux jours de décharge. Le gaz initial entrant par la gauche du réacteur, on observe le dépôt de tholins uniquement dans la première partie du tube.

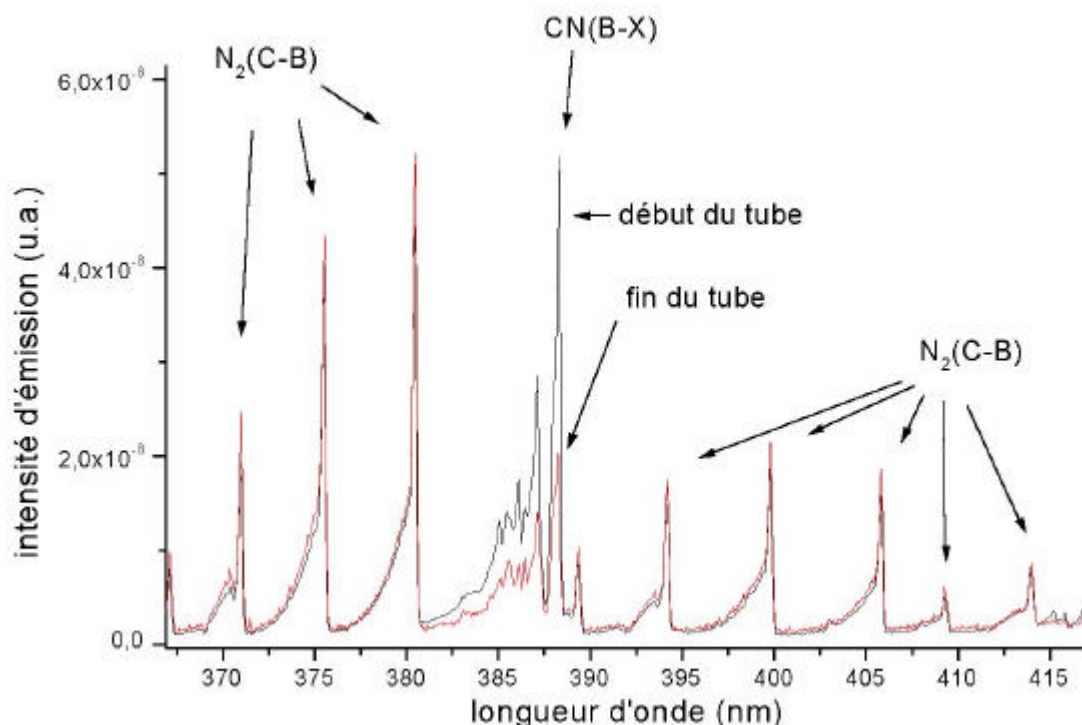


Figure 5-15 : comparaison de spectres d'émission collectés au cours de la même expérience en début et en fin de réacteur. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission de $N_2(C-B)$. Seul le radical $CN(B-X)$ voit son émission relative divisée par 2. Pression : 2 mbar. Intensité de la décharge : 60 mA.

La Figure 5-15 montre la comparaison de 2 spectres d'émission obtenus en début et en fin de réacteur. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'émission de $N_2(C-B)$. On constate que seul l'émission du radical $CN(B-X)$ est divisée par 2. Malheureusement, l'émission des espèces atomiques n'a pas été décelée, les intensités d'émission étant très faibles dans ce dispositif expérimental.

Dans la colonne positive du plasma, l'énergie des électrons ne varie pas le long de la décharge (voir chapitre 3). L'intensité d'émission observée est donc directement proportionnelle à l'abondance de l'espèce détectée. **Nous en concluons donc que le radical CN réagit au cours de la décharge et participe à la production d'espèces gazeuses et/ou solides.**

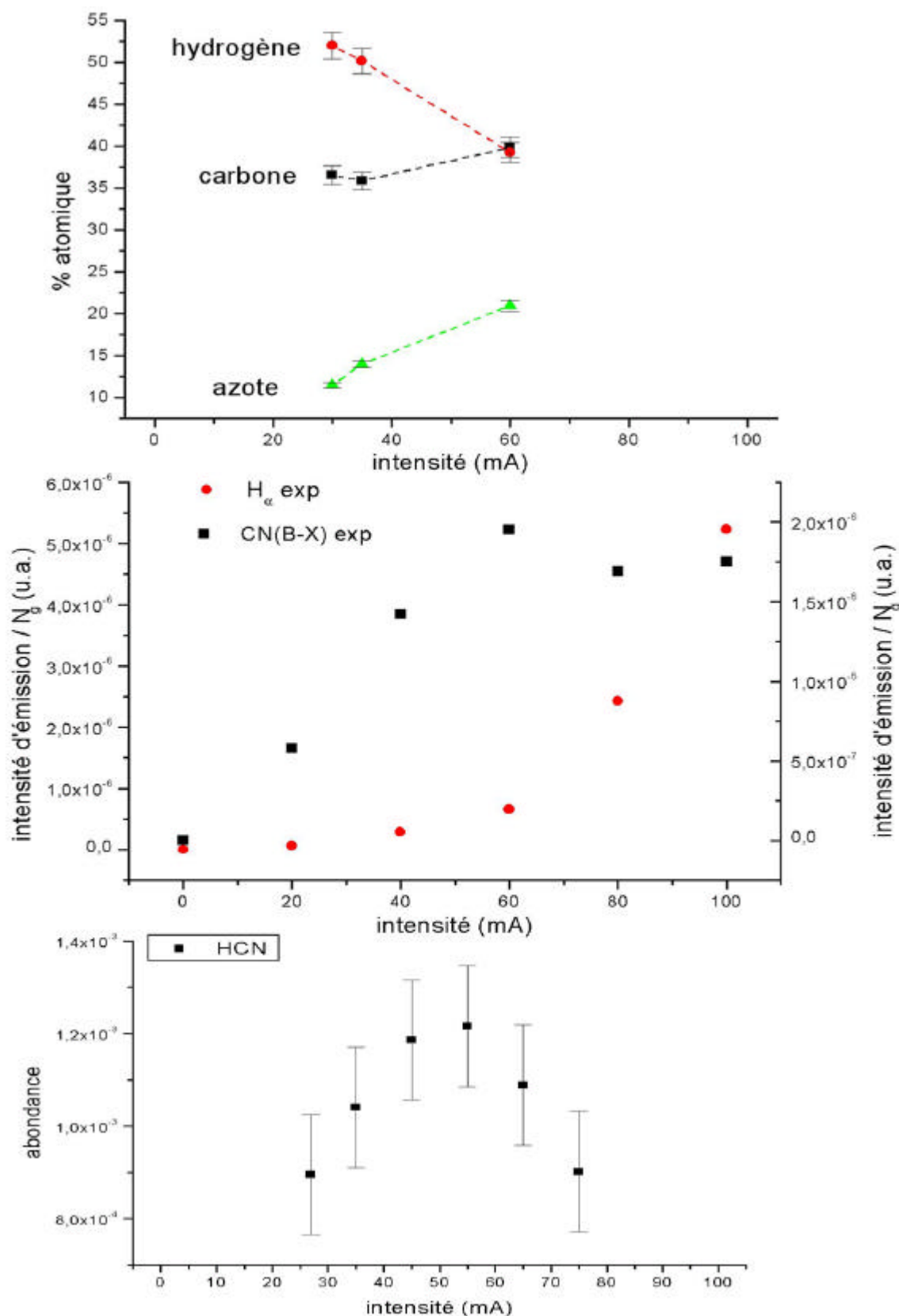
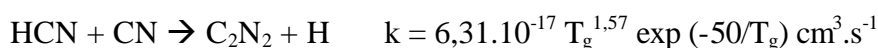


Figure 5-16 : Evolution comparée avec le courant de la composition atomique des tholins, de l'intensité d'émission de H_α et CN(B-X) dans la décharge et de l'abondance de HCN.

La Figure 5-16 regroupe les évolutions observées en fonction du courant électrique de la composition atomique des tholins, des intensités d'émission de CN(B) et H α , et de l'abondance de HCN. Nous observons à fort courant que lorsque l'abondance de CN(B) diminue, l'abondance de H α augmente fortement et l'abondance de HCN chute au-dessus de 60 mA.

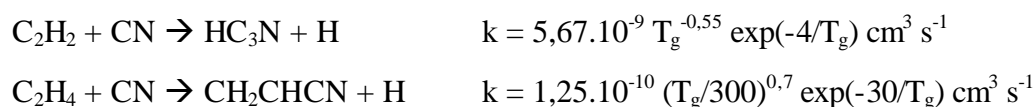
Ces différentes observations nous amènent à proposer un processus, prépondérant à fort courant, c'est-à-dire lorsque la densité électronique est assez élevée pour pouvoir créer une quantité importante d'espèces. Cette réaction impliquant HCN, CN et H est proposée dans les modèles de chimie atmosphérique de Titan (Lebonnois *et al.* (2001), [72]) :



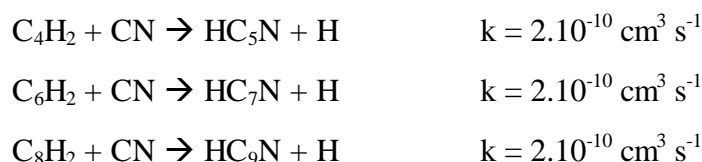
La constante de cette réaction est fortement fonction de la température du gaz. En reprenant les valeurs de T_g dans une décharge N $_2$ /CH $_4$, celles-ci varient de 336 à 683 K pour un courant croissant, ce qui entraîne une variation de la constante de cette réaction de $5,02 \cdot 10^{-13}$ à $1,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit une augmentation par un facteur 2 environ. De plus, l'accroissement de la quantité de HCN et CN en fonction du courant (entre 0 et 60 mA) provoque une croissance de la vitesse de cette réaction. Celle-ci devient alors prépondérante à partir de 60 mA. La diminution des abondances de HCN et CN et l'augmentation de la quantité d'hydrogène atomique est alors expliquée par cette réaction. **Nous proposons alors un processus d'arrachement d'un hydrogène par un radical CN.**

Nous avons détecté C $_2$ N $_2$ dans les composés gazeux par spectrométrie IR à l'aide du piège cryogénique. Toutefois, ce composé présente des abondances inférieures à la limite de détection du spectromètre IR dans le cadre d'une étude d'abondance (cellule de mesure IR connectée directement en sortie du réacteur). Il est donc impossible par cette méthode de vérifier l'hypothèse faite précédemment. L'étude des espèces *in situ* par CRDS afin de déterminer leurs abondances est une fois de plus nécessaire (technique analytique déjà évoquée section 5.4.b.b et perspectives exposées dans le dernier chapitre).

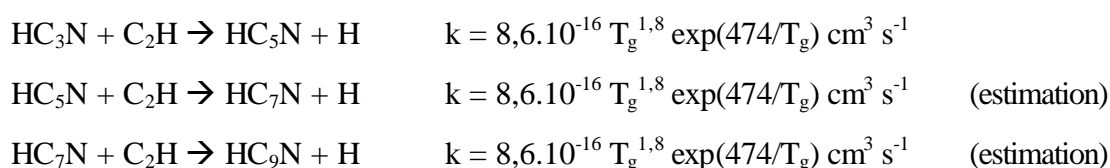
Ce type de processus est prédit pour d'autres composés (Lebonnois *et al.* (2002), [71]; Le Teuff *et al.* (2000), [70]) :



Herbst (1990), [50] (et références incluses), dans un travail portant sur les noyaux interstellaires denses, inclut, dans un modèle, des réactions de formation de cyanopolyynes (HC_{2n+1}N , détectés dans le milieu interstellaire) à partir du radical CN et des polyynes (C_{2n}H_2) :



Ces constantes de réactions sont valables à température ambiante. Mais ces réactions ne posséderaient pas d'énergie d'activation et seraient donc susceptibles d'être prépondérantes dans des milieux froids, leur constante cinétique augmentant avec la diminution de la température. Elles pourraient alors intervenir dans la formation des cyanopolyynes dans l'atmosphère de Titan en plus de celles prévues par les modèles (réactions détaillées au chapitre 2, section 2.3.c.) par l'évolution de la chaîne carbonée par addition d'un radical C_2H (Lebonnois *et al.* (2002), [71]) :



Il serait intéressant alors, pour les modélisateurs photochimiques, d'inclure ces réactions impliquant le radical CN et faire un test de sensibilité afin de vérifier si l'ajout de ces réactions leur permettrait d'obtenir des abondances d'espèces azotées plus représentatives que celles qui sont actuellement proposées.

Les cyanopolyynes, par la suite, engendreraient, toujours d'après les modèles, la formation des aérosols sur Titan. Nous pourrions alors observer le même processus de "remplacement" d'un

hydrogène par un groupement –CN sur la phase solide. En observant la variation des pourcentages atomiques des tholins avec le courant, nous observons aussi que ce type de réaction peut prendre part à la formation des tholins. Si des atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupements CN, nous devons observer une diminution du pourcentage d'hydrogène, une augmentation de l'azote et du carbone. C'est effectivement ce qui observé ici (Figure 5-16). De plus, l'ajout de groupements CN sur une structure où il existerait déjà des systèmes conjugués entraîne un effet bathochrome : Il y a un déplacement de l'absorption maximale vers les plus grandes longueurs d'onde. Il passe ainsi du jaune au noir en passant par l'orange et le marron. En regardant la Figure 5-14, nous observons un changement de couleur progressif des tholins : du marron vers le jaune dans le sens de la circulation du gaz initial. Cette observation est compatible avec une diminution du nombre de groupements CN insérés sur la structure initiale des tholins, la quantité de radicaux CN diminuant le long de la décharge. Afin de vérifier ce point, nous avons collecté des tholins produits au cours d'une même décharge à deux endroits différents. Le premier échantillon a été collecté en début de réacteur, le second au milieu du tube. Les variations observées (Figure 5-17) sont un argument supplémentaire pour cette hypothèse de formation. Le long de la décharge, les tholins renferment de moins en moins de carbone et d'azote (expliqué par la diminution de la quantité de méthane le long du réacteur et diminution de la production du radical CN) et ont un taux d'hydrogène plus élevé (car ceux-ci ne sont plus substitués par les radicaux CN au cours de la décharge).

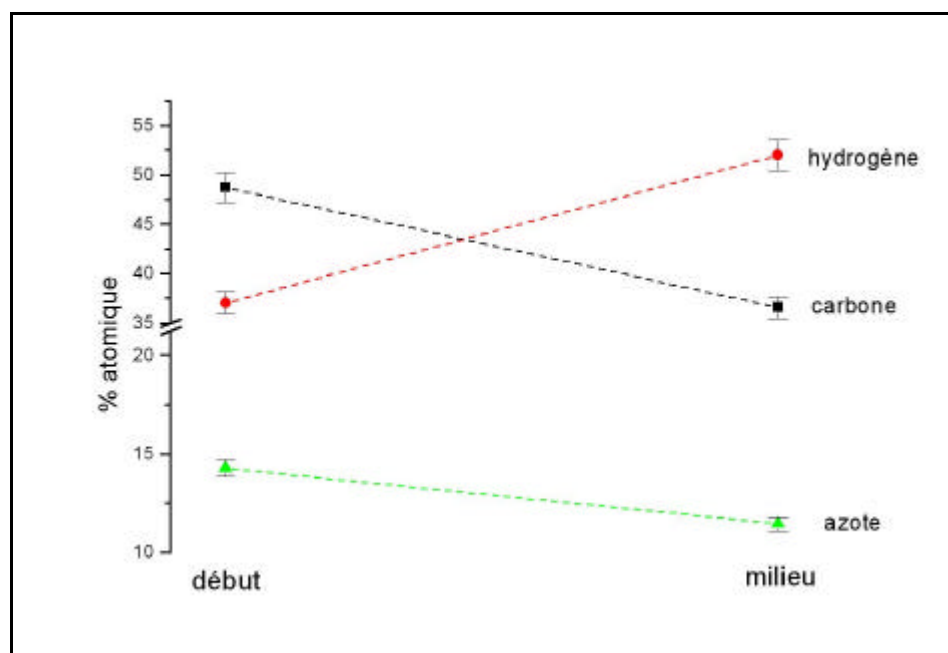


Figure 5-17 : variation de la composition atomique des tholins le long de la paroi du réacteur. Décharge N_2/CH_4 . Pression : 1,5 mbar. $I = 30$ mA.

Si ce processus s'avérait vérifié, ceci impliquerait alors que **les tholins seraient constitués d'une structure chimique contenant des systèmes conjugués, possédant des liaisons C-H (comme par exemple des polymères de C_2H_2 et les poly-HCN) sur laquelle des atomes d'hydrogène seraient remplacés par des groupements $C^\circ N$.**

Un spectre IR des tholins formés a été réalisé avec le spectromètre IRTF et une cellule de mesure adaptée avec un parcours optique de 10 cm (Figure 5-18). Les tholins ont été déposés sur une cellule en KBr et ont été exposés durant la préparation de l'échantillon à l'air ambiant. C'est pour cette raison que de la vapeur d'eau est observée sur le spectre entre 1400 et 1800 cm^{-1} et au-dessus de 3600 cm^{-1} . La bande d'élongation de la liaison $C\equiv N$ est facilement identifiée à 2182 cm^{-1} . D'autres groupements chimiques sont aussi identifiés : $C=C$, $C=N$, $C-H$ et $N-H$.

Nous pouvons alors confirmer la présence des groupements $C^\circ N$ et $C-H$ dans les tholins. Par ailleurs, la présence d'autres groupements implique d'autres processus de formation des tholins faisant sûrement intervenir des radicaux formés dans le plasma tels que NH ou C_2 et C_2H s'ils sont présents.

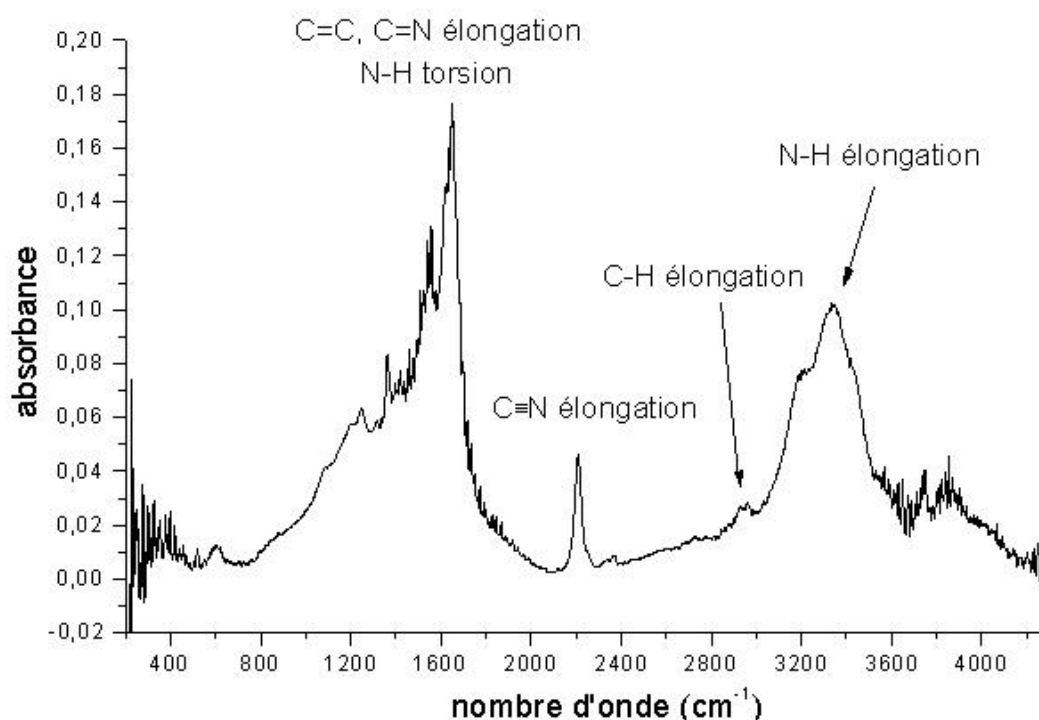


Figure 5-18 : spectre IR de tholins. Résolution 1 cm⁻¹. Les faibles vibrations visibles après 3600 cm⁻¹ et entre 1400 et 1800 cm⁻¹ sont probablement dues à la vapeur d'eau adsorbée sur les tholins.

Les récents travaux de Imanaka *et al.* (2004), [54] ont permis d'étudier la variation des spectres IR des tholins formés dans une décharge N₂/CH₄ (90/10) en fonction de la pression. Nous ne rentrerons pas dans une comparaison entre nos résultats respectifs, les paramètres expérimentaux étant très différents (pourcentage de méthane, changement de débit pour les différentes expériences d'où une difficulté pour interpréter le comportement des échantillons...). Cependant, il est intéressant d'étudier le comportement optique des tholins avec la pression (Figure 5-19): l'intensité d'absorption de la liaison C≡N augmente avec la pression tandis que celle de la liaison C-H diminue. Par conséquent, les variations des groupements C-H et -C≡N sont anti-corrélées.

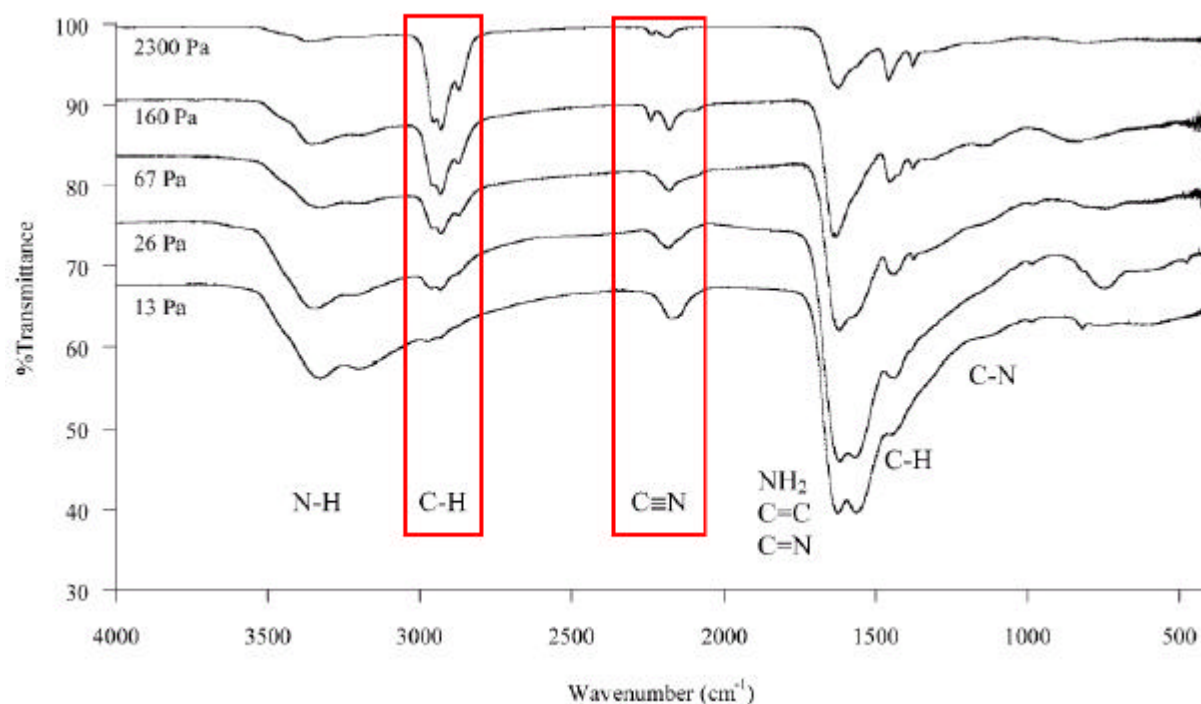


Figure 5-19 : comparaison des spectres IR des tholins synthétisés par un plasma RF dans N_2/CH_4 (90/10) à différentes pressions (Imanaka et al. (2004), [54]). Les intensités d'absorption de C-H et $C\equiv N$ sont encadrées.

Ceci est alors un argument supplémentaire dans notre hypothèse de processus d'évolution des tholins d'un remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement $C\equiv N$, ce qui expliquerait les variations opposées entre les intensités d'absorption de C-H et $C\equiv N$.

5.6. Conclusions du chapitre 5

La détection des espèces à courte durée de vie dans le réacteur a montré la présence du radical CH (parmi CN, N_2^+ et NH prédit par les modèles photochimique de Titan). Ce résultat pose actuellement le problème de sa présence dans l'atmosphère de Titan. En effet, les rendements quantiques des voies de photodissociation du méthane sont différents selon les modèles proposés, avec une majorité de modèles et d'expériences prédisant un rendement quantique faible (7% environ) de la réaction :



Une autre voie (non photochimique) de formation de CH serait :



CH pourrait alors intervenir dans la formation de C₂H₂ selon la réaction :



L'inclusion de cette réaction dans les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan pourrait permettre de surévaluer l'abondance de C₂H₂, actuellement sous-estimée d'un facteur 3 par la plupart des modèles.

La détection de toutes les espèces gazeuses observées sur Titan confirme la représentativité qualitative de l'expérience. En plus de ces composés, a été détecté l'ammoniac parmi les produits majoritaires (HCN et C₂H₂). Cette espèce, non détectée dans l'atmosphère de Titan, pourrait se trouver sous forme condensée en dessous de 80 km d'altitude et se trouverait alors impliquée dans une chimie hétérogène avec les aérosols de Titan. Une possible voie de formation de ce composé en phase gazeuse serait la suivante :



Cette hypothèse est en accord avec nos résultats expérimentaux concernant le suivi de l'atome d'hydrogène et le radical NH.

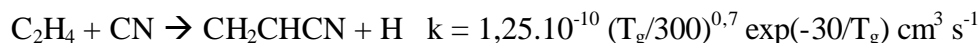
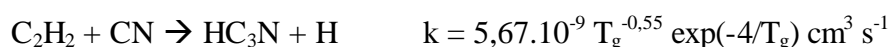
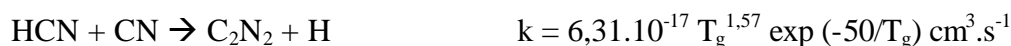
Le couplage entre les sorties du modèle cinétique et les données expérimentales ont permis d'obtenir un grand nombre de résultats détaillés ci-dessous :

- Concernant le module énergétique du modèle : celui-ci permet d'estimer l'énergie des électrons dans le réacteur et d'en déduire l'abondance des molécules d'azote à l'état excité (principales espèces responsables de l'énergie des électrons). La description des mécanismes responsables de la formation de ces espèces est bien maîtrisée, que ce soit dans une décharge de N₂ pur ou bien dans un mélange N₂/CH₄ (98/2). Nous avons noté cependant, dans N₂ pur, une mauvaise estimation de la constante cinétique d'une collision électronique avec une molécule d'azote, entraînant à fort courant électrique et faible pression, une surestimation de certaines espèces. La détermination de cette réaction doit être réalisée dans le cadre d'un test de sensibilité du modèle en modifiant successivement les constantes

cinétiques des réactions électroniques et de procéder à la comparaison des évolutions des abondances estimées et celles déterminées expérimentalement.

- Concernant le module chimique : Même si les évolutions générales des espèces (diminution ou augmentation) sont corrélées entre le modèle et l'expérience, le schéma chimique n'est pas représentatif des processus observés dans le réacteur : Les sorties numériques concernant les abondances de C_2H_2 et du radical CN sont incompatibles avec les résultats expérimentaux. Le module chimique doit être amélioré avec l'ajout de nouvelles espèces détectées dans l'expérience et non prévues initialement (CH, NH_3).

L'évolution en fonction du courant électrique des abondances de CN, H, HCN et de la composition atomique des tholins ont montré qu'un processus d'arrachage et de remplacement d'un hydrogène sur une espèce par un radical CN pourrait prendre une place importante dans la chimie du plasma, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase solide. Ainsi, des réactions, déjà prévues par les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan ont été proposées :



Mais de plus, des réactions de formation de cyanopolyynes à partir des polyynes et des radicaux CN pourraient se dérouler dans l'atmosphère de Titan (Herbst (1990), [50]) :



et expliqueraient par conséquent les écarts observés sur les abondances entre les observations de Titan et les calculs des modèles. Le radical CN jouerait alors un rôle capital dans la formation des espèces azotées, notamment des cyanopolyynes, mais aussi dans la formation des aérosols de Titan. Par le même processus, l'évolution de la structure des tholins a été expliquée par une "substitution" d'un atome d'hydrogène par un radical CN sur une structure composée de systèmes conjugués. Cette proposition a été appuyée :

- par des résultats sur l'évolution de l'abondance des radicaux CN, des atomes d'hydrogènes, de HCN, de la composition atomique des tholins ;

- par des spectres d'absorption IR des tholins en étudiant l'intensité des signatures des groupements –CN et –CH ;
- par le changement de couleur des tholins le long de la décharge ou en fonction de l'intensité électrique corrélé aux abondances du radical CN et de H le long du tube et en fonction du courant électrique.

Cependant, les premières étapes de la formation des tholins ne sont toujours pas expliquées et observées dans nos simulations et ce travail doit alors se poursuivre, d'une part en affinant le modèle cinétique du plasma et d'autre part par des nouvelles techniques d'analyse. Ces points sont détaillés dans le dernier chapitre.

5.7. Annexe au chapitre 5 : Influence de la pression

Afin d'étudier l'influence de la pression sur la formation des espèces dans la décharge et notamment sur la composition des tholins, deux autres cas d'étude ont été réalisés à courant constant et à pression variable³² :

Cas n°5 : Décharge dans N₂ pur à I=50 mA, pression variant de 0,4 à 8 mbar ;

Cas n°6 : Décharge dans N₂/CH₄ (98/2) à I=50 mA, pression variant de 0,4 à 8 mbar.

Une valeur de 50 mA pour l'intensité de la décharge a été choisie d'une part afin d'avoir des signatures intenses en UV (proportionnelles au courant électrique) ainsi en absorption IR pour les composés gazeux, et d'autre part afin d'éviter les réactions secondaires prépondérantes observées à partir de 60 mA dans les cas étudiés précédemment. Les valeurs numériques sont présentées dans le Tableau 5-6.

L'analyse du comportement des espèces en fonction de la pression est, comme nous l'avons expliqué, difficile à mener. L'intensité d'émission des espèces excitées n'est plus proportionnelle à l'abondance de ces mêmes composés, à cause des réactions de "quenching" des espèces excitées qui deviennent prépondérantes à forte pression. De plus, l'énergie des électrons est modifiée ainsi

que la température du gaz, ce qui entraîne des modifications des constantes cinétiques.

L'interprétation des résultats ci-dessous ne sera donc pas approfondie.

cas d'étude	gaz initial	T (°K)	I (mA)	pression (mbar)	débit (sccm)	E/N (V.cm ²) exp	E/N (V.cm ²) mod	N ₂ (C)/N _g exp	N ₂ (C)/N _g mod	N ₂ (B)/N _g exp	N ₂ (B)/N _g mod	N ₂ + (B)/N _g exp	N ₂ + (B)/N _g mod	N ₂ (A)/N _g mod	N(4P)/N _g exp	N(4S)/N _g mod
5	N ₂	369	50	0,45	1,25	1,02E-15	7,56E-16	2,17E-04	1,67E-08	9,83E-06	2,70E-05	1,98E-07	3,30E-11	3,90E-04	9,18E-07	6,98E-03
		417	50	1,08	1,25	7,58E-16	5,96E-16	7,31E-05	3,85E-09	3,96E-06	9,50E-06	9,85E-08	7,50E-12	1,25E-04	3,92E-07	2,05E-02
		470	50	2,11	1,25	6,43E-16	5,86E-16	3,34E-05	1,67E-09	1,40E-06	3,66E-06	1,05E-07	1,00E-12	5,60E-05	1,64E-07	
		515	50	4,21	1,25	4,32E-16	5,90E-16	1,18E-05	9,10E-10	3,61E-07	1,42E-06	2,69E-08	1,10E-13	2,70E-05	6,16E-08	1,87E-02
		618	50	8,10	1,25	3,09E-16	5,78E-16	7,93E-06	7,79E-10	1,36E-07	9,00E-07	8,31E-09	2,70E-14	2,10E-05	1,51E-08	1,01E-02
6	N ₂ /CH ₄	370	50	0,53	3,25	--		2,70E-06		3,96E-06		1,24E-07			5,43E-07	
		400	50	1,06	3,25	--		1,29E-06		1,86E-06		--			3,70E-07	
		434	50	2,03	3,25	--		6,44E-07		9,04E-07		--			1,93E-07	
		483	50	4,02	3,25	--		3,23E-07		4,17E-07		--			6,87E-08	
		525	50	8,01	3,25	--		2,03E-07		1,12E-07		--			2,35E-08	
cas d'étude	gaz initial	T (°K)	I (mA)	pression (mbar)	débit (sccm)	Ha exp	Ha/N _g exp	Hb/N _g exp	CN(B) exp	NH(A) exp	NH(A)/N _g exp	CH(A)/N _g exp				
5	N ₂	369	50	0,45	1,25											
		417	50	1,08	1,25											
		470	50	2,11	1,25											
		515	50	4,21	1,25											
		618	50	8,10	1,25											
6	N ₂ /CH ₄	370	50	0,53	3,25	1,58E-09	1,10E-06	--	1,26E-09	7,27E-10	5,08E-07	3,58E-08				
		400	50	1,06	3,25	1,00E-09	3,76E-07	--	2,32E-09	1,18E-09	4,44E-07	3,58E-08				
		434	50	2,03	3,25	9,00E-10	1,92E-07	--	4,03E-09	1,25E-09	2,67E-07	2,86E-08				
		483	50	4,02	3,25	9,00E-10	1,08E-07	--	3,80E-09	8,78E-10	1,06E-07	1,84E-08				
		525	50	8,01	3,25	3,70E-10	2,42E-08	--	6,44E-09	1,01E-09	6,62E-08	6,01E-09				

Tableau 5-6 : valeurs numériques des résultats concernant les cas d'étude n°5 et 6. L'étude de la décharge dans N₂/CH₄ n'a pas été réalisée par le modèle. Seuls sont présentés les résultats expérimentaux.

5.7.a. N₂ pur

La Figure 5-20 présente les résultats théoriques et expérimentaux. Un bon accord est observé malgré une surestimation du modèle concernant le champ électrique réduit E/N_g à plus forte pression (ce qui a été vu précédemment). E/N_g diminue fortement avec la pression, cette variation étant expliquée par une diminution de l'énergie des électrons dans la décharge (chapitre 4, section 4.3.b.a). Les collisions inélastiques sont donc moins efficaces et ceci entraîne une diminution de l'abondance des espèces excitées. Ceci est observé expérimentalement et prédit par le modèle avec des décroissances exponentielles.

³² Ces cas d'étude n'ont pas été présentés dans le chapitre 4. Seuls les 4 cas analysés dans le chapitre précédent étaient nécessaires et suffisants pour discuter de l'influence de la pression et de l'intensité sur le comportement

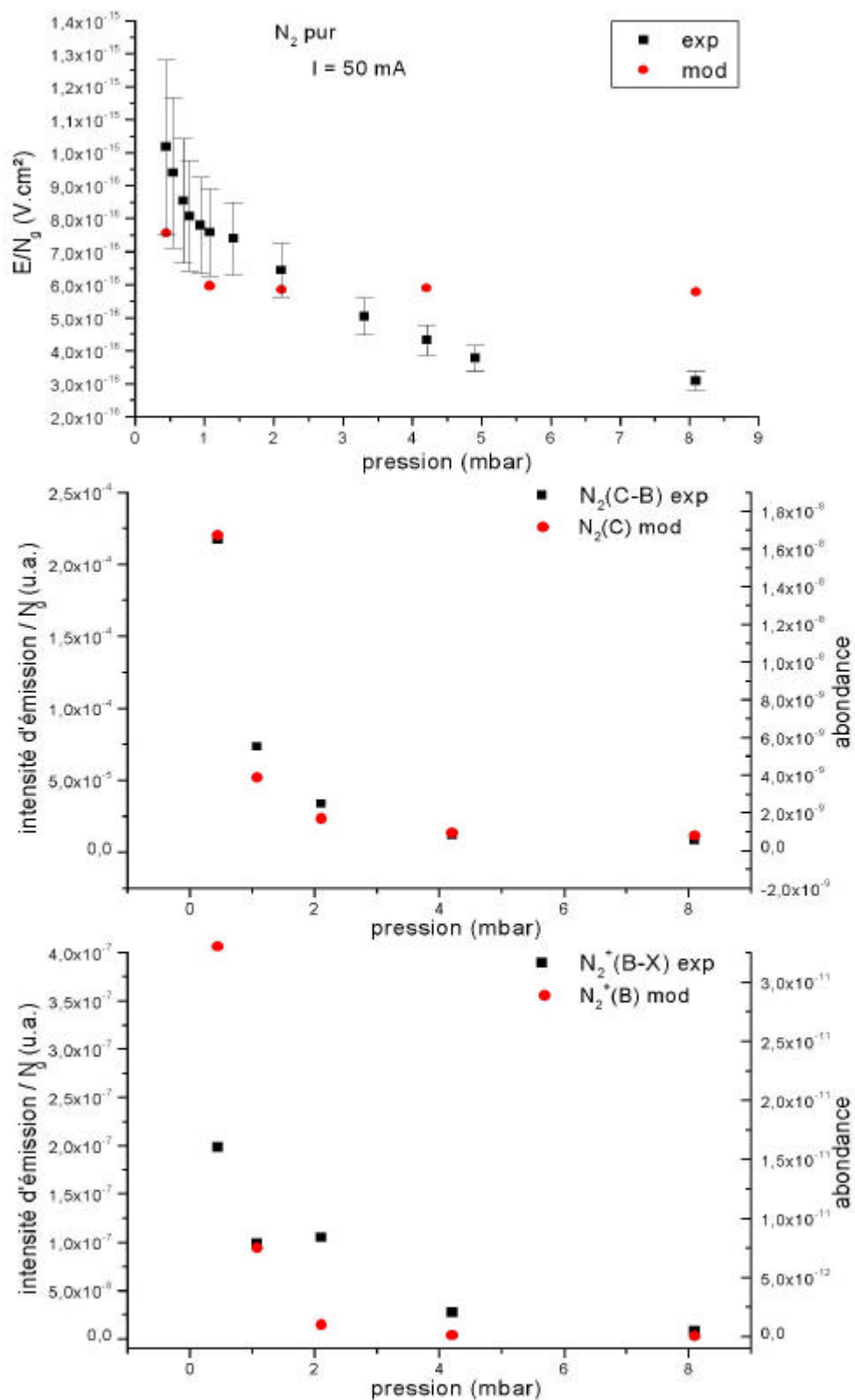


Figure 5-20 : Variation du champ électrique réduit E/N_g et des intensités d'émission des différentes espèces présentes (ou de leur transition observée) dans le réacteur en fonction de la pression : N₂(C-B), N₂⁺(B-X), N₂(A), N₂(B-A), N(⁴S) et N(⁴P). Décharge N₂ pur, I = 50 mA.

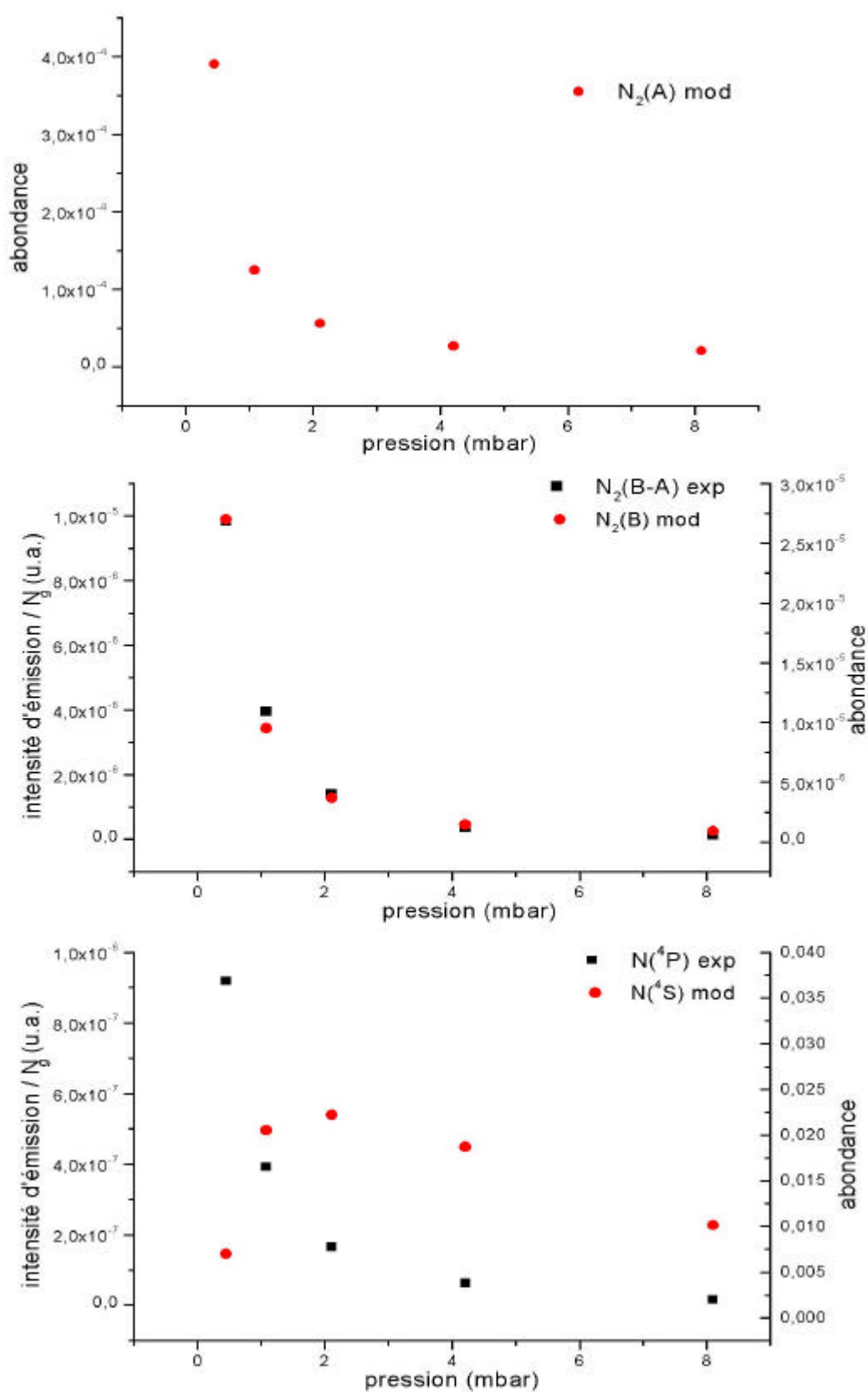
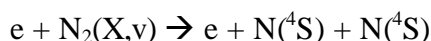


Figure 5-20 : suite et fin.

Nous remarquons cependant une variation particulière de la quantité de $N(^4S)$ qui, selon le modèle, croît jusqu'à 2 mbar pour ensuite diminuer à plus forte pression. $N(^4S)$ est créé à partir d'une collision électronique avec $N_2(X)$, mais aussi par un processus de transfert d'énergie vibrationnelle des molécules d'azote excitées :



Ceci pourrait expliquer l'augmentation de l'abondance de $N(^4S)$ lorsque les pressions sont encore faibles. Par la suite, l'énergie des électrons n'est plus suffisante pour pouvoir dissocier l'azote moléculaire.

5.7.b. N_2/CH_4

Le modèle n'étant pas satisfaisant pour les espèces carbonées et hydrogénées, nous n'avons pas réalisé de sorties concernant le cas d'étude n°6 sur la variation de la pression dans une décharge N_2/CH_4 . Par contre, nous avons observé les variations d'intensité d'émission des espèces dans le réacteur (Figure 5-21). Seuls $N_2^+(B-X)$ et H_β n'ont pas été détectés, le premier réagissant totalement avec le méthane et le second ayant une transition dans les bandes de vibration intenses de $N_2(B-A)$ qui est non détectable à forte pression.

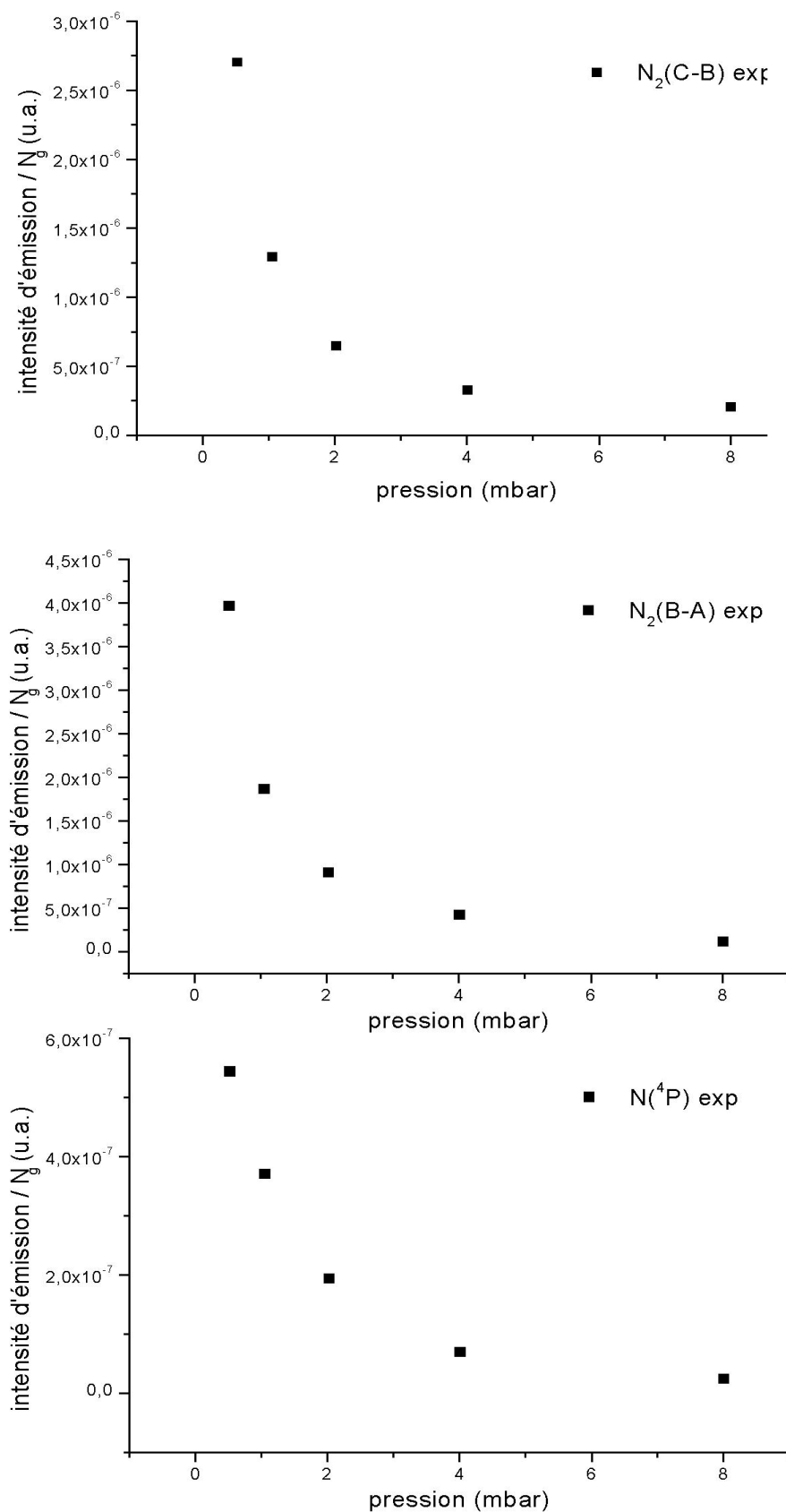


Figure 5-21 : Variation en fonction de la pression de l'intensité d'émission des espèces suivantes : $N_2(C-B)$, $N_2(B-A)$, $N(^4P)$, $NH(A-X)$, $CH(A-X)$, $CN(B-X)$ et H_a . Décharge dans N_2/CH_4 . Intensité : 50 mA.

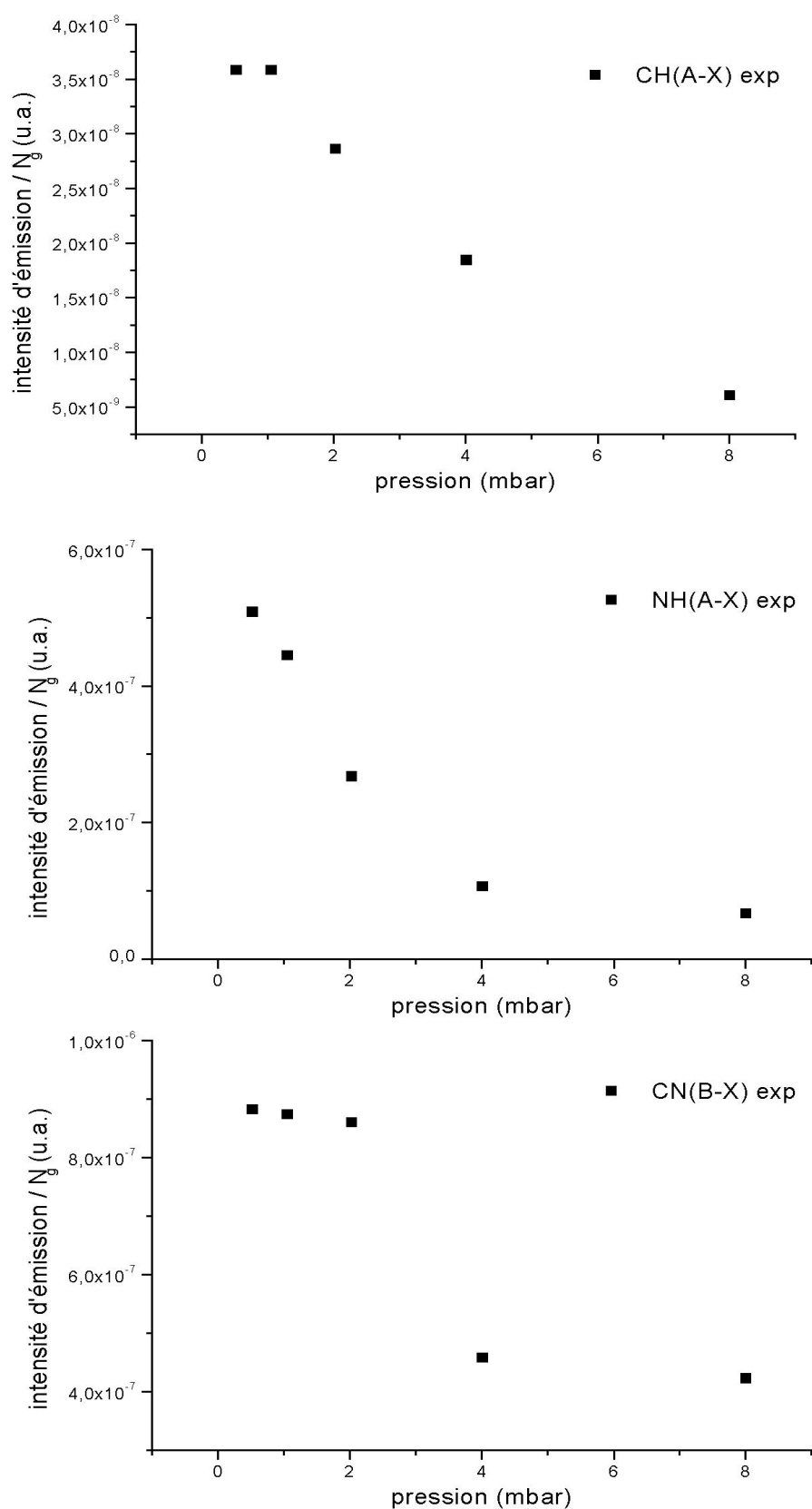


Figure 5-21 : suite.

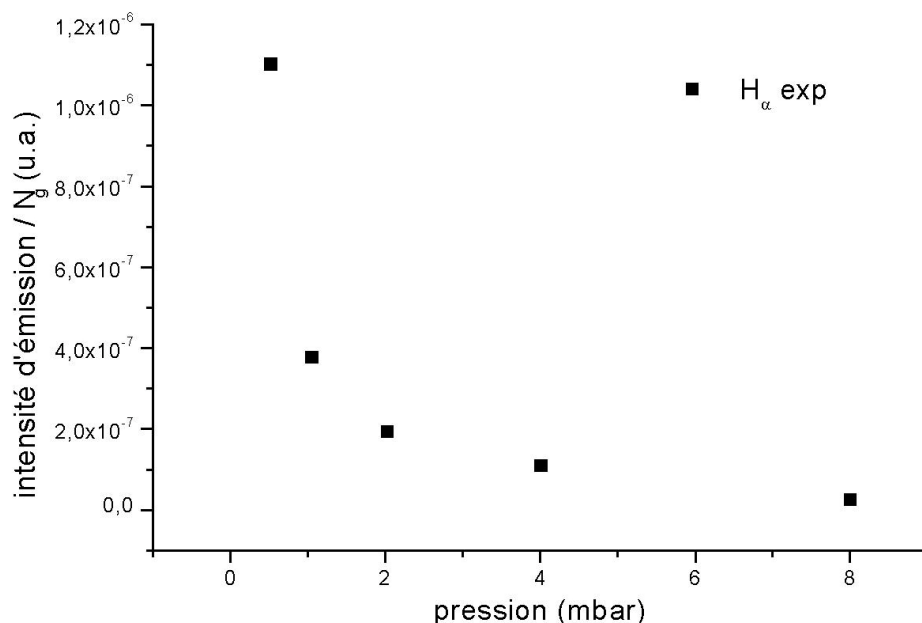


Figure 5-21 : suite et fin.

Nous observons le même type de variation avec la pression que dans N_2 pur avec une forte diminution de type exponentiel de l'abondance des espèces. Par contre, $CH(A)$ et $CN(B)$ ont un comportement particulier avec une abondance quasi-constante jusqu'à 1-2 mbar. On observe aussi pour le radical $NH(A)$ une diminution de son abondance moins prononcée (variation linéaire) que les molécules d'azote excitées entre 0,4 et 2 mbar.

5.7.c. Composition atomique des tholins.

La Figure 5-22 montre la variation de la composition atomique des tholins en fonction de la pression. Le pourcentage en carbone présente un léger accroissement tandis que ceux de l'hydrogène et de l'azote ont des variations opposées, le premier augmentant et le second diminuant pour atteindre 10% seulement. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment d'un processus d'arrachage d'un hydrogène par un radical CN sur la structure des tholins.

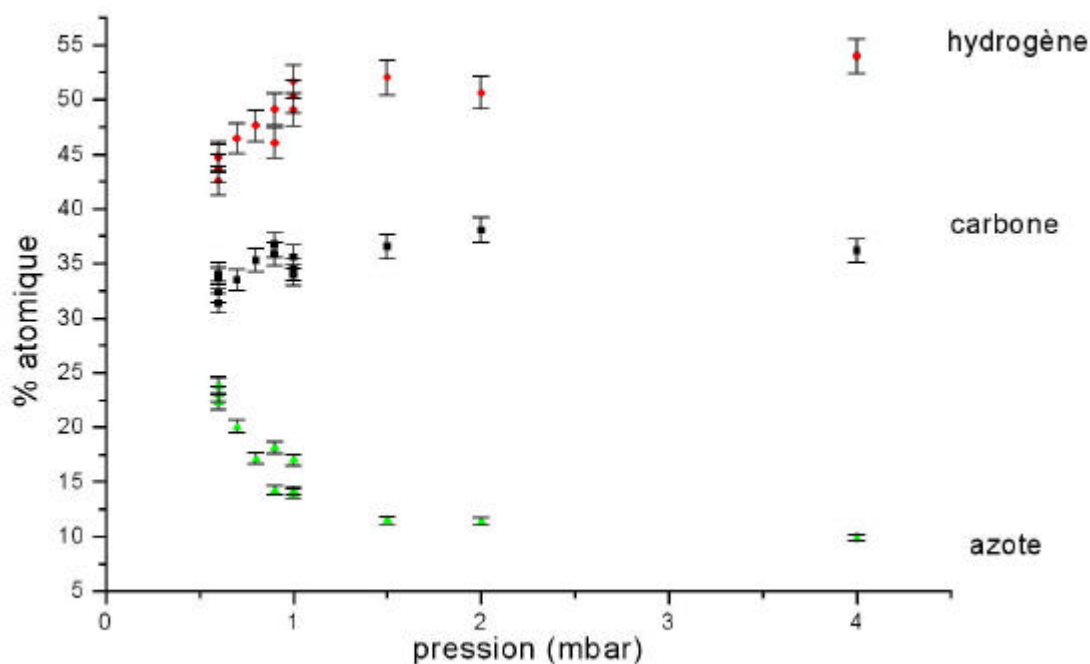


Figure 5-22 : Variation avec la pression de la composition atomique des tholins formés à une intensité de 30 mA.

Il est extrêmement difficile de corréler ces variations à l'abondance des espèces formées dans le réacteur. Comme nous l'avons énoncé plus haut, en modifiant la pression dans le réacteur, nous modifions l'énergie des électrons. Nous avons alors la variation de deux paramètres dans le plasma. De plus, avec la pression, toutes les espèces détectées voient leurs abondances chuter et l'attribution de la variation de la composition chimique des tholins à un ou plusieurs processus est actuellement impossible.

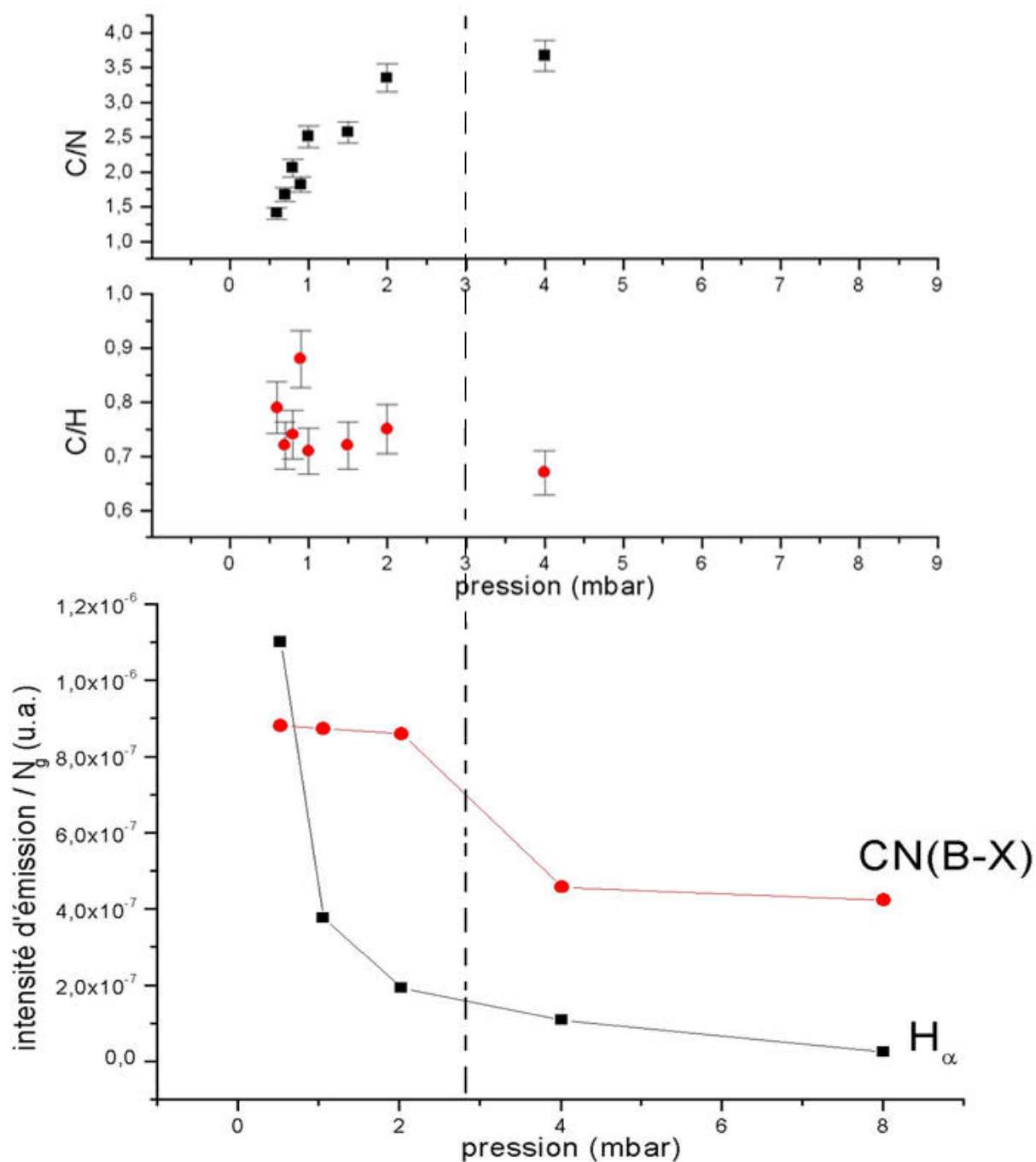


Figure 5-23 : comparaison des rapports C/N et C/H dans les tholins, des émissions de CN(B-X) et H_α dans la décharge en fonction de la pression.

Nous pouvons noter cependant, avec la comparaison des différentes variations observées et regroupées sur la Figure 5-23, qu'il existerait une relation entre la composition des tholins et le radical CN(B) en constatant un changement de régime autour de 2-3 mbar pour les rapports C/N et C/H des tholins et l'émission du radical CN(B).

Enfin, nous observons que les rapports C/N et C/H sont encore une fois anti-corrélés à une augmentation de C/N de 1,41 à 3,67 et une légère baisse de C/H de 0,79 à 0,67.

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives.

"D'après les connaissances de pointe en astronomie moderne, on ne peut exclure l'hypothèse que des hommes habitant d'autres planètes possèdent une intelligence égale, sinon supérieure, à celle de l'homme [...] Je me

demande s'ils souffrent du même type de maux que ceux qui pèsent sur la vie humaine, et s'ils sont également pris dans un cycle sans fin de luttes intestines. Mais peut-être ont-ils au contraire appris à respecter la vie et façonné pour eux-mêmes un paradis vert où il fait bon vivre."

D. Ikeda, Réflexions d'un bouddhiste sur notre époque.

Depuis plusieurs années, le Groupe de Physico-Chimie Organique Spatiale au sein du LISA a développé un programme expérimental en laboratoire ayant pour objectif de simuler la chimie atmosphérique de Titan. Les développements ont permis de reproduire expérimentalement et de façon plus représentative qu'auparavant les conditions stratosphériques : une composition initiale du mélange gazeux de 2% de méthane dans l'azote, un débit continu de gaz pour avoir une composition constante du mélange gazeux réactant et éviter des réactions secondaires, des pressions de l'ordre du millibar, la possibilité de simuler les basses températures en plongeant le réacteur dans un liquide cryogénique.

Des techniques d'analyse ont été développées et optimisées pour détecter et quantifier les composés formés au cours de ces simulations : spectrométrie d'absorption IR et Chromatographie en Phase Gazeuse Couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) pour les composés gazeux, analyse élémentaire et pyrolyse couplée à la CPG-SM pour les composés solides déposés sur les parois du réacteur.

Cependant, vu la complexité de la chimie étudiée, les mécanismes de formation des espèces dans le réacteur (et notamment des analogues d'aérosols de Titan) n'étaient toujours pas compris et la représentativité de l'énergie utilisée dans ce type d'expérience par plasma froid (électrons au lieu de photons UV) pour simuler les conditions stratosphériques de Titan sérieusement contestée.

A l'aide d'un couplage entre l'expérience et un modèle cinétique du plasma froid, nous avons pour la première fois expliqué les mécanismes ayant lieu dans cette simulation expérimentale. Nous avons déterminé l'énergie déposée par les électrons dans la décharge; détecté, en plus des composés gazeux, les espèces à courte durée de vie (radicaux, ions, espèces excitées) *in situ* par spectrométrie d'émission UV-Vis; et comparé l'évolution de l'abondance relative des espèces avec les sorties du modèle.

6.1. Espèces détectées dans l'expérience

En partant d'un mélange initial composé de 2% de méthane et 98% d'azote, nous avons détecté toutes les espèces gazeuses observées dans l'atmosphère de Titan à ce jour. La détection des radicaux CN et NH, ainsi que de l'espèce ionique N_2^+ nous conforte dans la représentativité qualitative de la chimie se déroulant dans la stratosphère de Titan, ces espèces étant présentes dans les modèles de chimie atmosphérique.

6.1.a. Radical CH

Le radical CH a été détecté dans nos simulations alors qu'il n'est pas pris en compte par la plupart des modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan. En effet, la photodissociation du méthane est actuellement mal connue puisque différents schémas sont proposés. Les dernières expériences, basées sur la détection d'espèces intermédiaires, estiment un rapport de branchement de 7% pour la réaction de formation du radical CH :



Une autre réaction pourrait aussi se produire par l'intermédiaire du radical CH_2 et de l'atome d'hydrogène :



L'introduction du radical CH dans les modèles photochimiques pourrait leur permettre de mieux estimer l'abondance de C_2H_2 , actuellement sous-évaluée de 30% par les récents modèles, en introduisant la réaction suivante :



6.1.b. Ammoniac (NH_3)

Nous avons détecté l'ammoniac (NH_3) parmi les espèces majoritaires dans nos expériences. Sa formation est proposée dans l'ionosphère par une voie de formation ionique. Mais la photodissociation de ce composé par les rayons UV étant très efficace, sa possible présence n'a pas été prédite par les modèles ni même confirmée par les observations actuelles de Titan. Sa détection

dans notre expérience permet d'envisager sa présence dans l'atmosphère de Titan sous forme condensée en dessous de 80 km d'altitude. Une voie possible de formation dans la stratosphère serait :



Cette présence possible sous forme condensée pourrait expliquer le comportement de l'albédo de Titan vers 5 μm avec une forte absorption des glaces d'ammoniac autour de 5,25 μm .

Avec un rapport signal sur bruit bien meilleur que IRIS ou ISO, le spectromètre infrarouge CIRS embarqué sur l'orbiter Cassini pourrait détecter NH_3 en phase gazeuse avec une signature principale autour de 10 μm (10,3 et 10,7 μm). Si sa présence se révélait confirmée, ce composé d'intérêt exobiologique interviendrait dans les processus de croissance des aérosols de Titan, et notamment pourrait réagir avec l'acide cyanhydrique (HCN) pour former NH_4CN , qui, en présence d'eau, engendrerait des bases puriques telles que l'adénine et la diaminopurine.

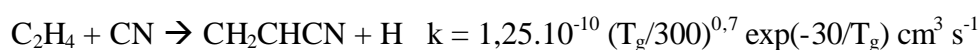
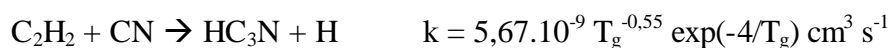
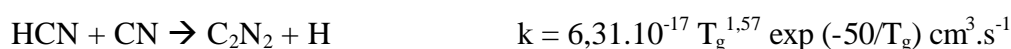
6.1.c. Oxyrane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)

Provenant des apports cométaires et météoritiques, la présence en quantité notable de composés oxygénés (CO , CO_2 et H_2O) dans l'atmosphère de Titan nous a conduit à mener la première simulation expérimentale contenant initialement $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ (98/1,99/0,01) afin de vérifier l'impact du monoxyde de carbone (CO), composé oxygéné majoritaire sur Titan, sur la formation de produits en phase gazeuse. Alors que les modèles théoriques prévoient la formation du formaldéhyde (HCHO) et du méthanol (CH_3OH), nous n'avons détecté aucun de ces composés. Par contre, nous avons identifié par deux techniques d'analyse (spectrométrie IR et CPG-SM) l'oxyrane (ou oxyde d'éthylène, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) comme composé organique oxygéné majoritaire. Ce composé a été détecté dans le milieu interstellaire et sa possible présence sur Titan pourra être confirmée par CIRS (signature à 11,4 μm) mais sa détection pourrait se révéler difficile, l'éthane ayant de fortes raies d'absorption dans ce domaine spectral. L'instrument GCMS embarqué sur la sonde Huygens pourrait permettre de déceler ce composé. Mais si son spectre de masse a été réalisé au laboratoire,

la détermination de son temps de rétention doit être effectuée en utilisant les modèles de l'expérience disponibles au sol.

6.2. Mécanismes chimiques

L'évolution de l'abondance des espèces dans la décharge ainsi que celle de la composition atomique des tholins en fonction des paramètres expérimentaux a permis de proposer un processus de remplacement d'un hydrogène porté par un carbone par un radical $C\equiv N$. Cette hypothèse est en accord avec des réactions proposées par les modèles de chimie atmosphérique :



Ce type de réactions serait aussi possible avec les polyynes pour former des cyanopolyynes :



Malgré une abondance de plus en plus faible des polyynes en fonction du nombre de carbone, ces réactions non prévues par les modèles pourraient prendre une place importante dans la chimie atmosphérique de Titan grâce à leur constante cinétique élevée. L'insertion de ces réactions dans les modèles pourraient une fois de plus permettre à ceux-ci d'obtenir une meilleure concordance de leurs résultats avec les observations de Titan.

Concernant les tholins, le même type de mécanisme aurait lieu sur une structure constituée de systèmes conjugués. La non-détection du radical C_2 dans le réacteur pourrait indiquer sa participation à la constitution d'une structure de type polyynes : $(C=C)-$, linéaire ou ramifiée.

Une étude sur les tholins doit être menée en étudiant l'évolution de leur structure en fonction des paramètres expérimentaux par une étude systématique (comme celles réalisées dans ce travail sur les espèces à courte durée de vie). Les outils d'analyse qui doivent être mis en œuvre sont :

- La spectrométrie d'absorption IR et la spectrométrie Raman afin d'observer l'évolution des groupements CN, NH et CH et vérifier la présence de structures aromatiques et de systèmes conjugués.
- LA RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du solide pour observer les degrés d'hybridation du carbone.

Ainsi, les hypothèses de formation des tholins proposées à partir des données expérimentales dans ce travail pourront être vérifiées et validées par ces techniques analytiques.

6.3. Validation du modèle cinétique

Le modèle cinétique du plasma a pour objectif de décrire les mécanismes ayant lieu dans le réacteur et d'être un outil de prédiction des mécanismes de formation des analogues d'aérosols encore mal connus à l'heure actuelle. Son principe est basé sur la résolution simultanée de 4 systèmes d'équations :

- Deux systèmes sont liés à la distribution en énergie des électrons. L'un traduit l'équilibre entre la production et la destruction d'électrons dans la décharge ; l'autre établit la distribution vibrationnelle de la molécule d'azote, qui intervient dans la distribution en énergie des électrons.
- Les deux autres systèmes permettent de calculer l'abondance des espèces neutres et des espèces ionisées (ces dernières, d'abondances très faibles, n'interviennent que dans le calcul de la neutralité électrique du plasma).

6.3.a. Module énergétique

Nous avons déterminé la fonction de distribution d'énergie des électrons (FDEE) dans le plasma. La connaissance de cette FDEE a une double conséquence :

- Calculer les constantes des réactions électroniques. En effet celles-ci sont dépendantes de l'énergie des électrons. Leur détermination permet ensuite, par le développement d'un schéma chimique, de calculer les abondances d'espèces présentes dans le plasma. Par une comparaison entre les valeurs expérimentales et les sorties du modèle du champ électrique réduit (E/N_g), nous

avons validé le modèle théorique conduisant à une description de l'énergie des électrons dans la décharge. Nous avons cependant observé quelques écarts qui sont dus à des problèmes expérimentaux de détermination de la température du gaz (qui intervient dans le calcul du champ électrique réduit) et de non-stationnarité de la décharge à faible courant électrique.

- Comparer l'énergie déposée dans le réacteur et celle arrivant dans l'atmosphère de Titan par les photons énergétiques. Cette comparaison a pour la première fois été réalisée, permettant ainsi de discuter de la représentativité énergétique du plasma. La puissance fournie par les électrons dans le plasma est 10^8 fois plus importante que celle apportée par les photons dans les domaines d'énergie correspondant aux dissociations du méthane et de l'azote ($> 10\text{eV}$; $< 150\text{ nm}$). Une comparaison avec les taux de production des composés solides a montré que la simulation expérimentale a un taux de production environ 10^4 fois inférieur à celui de Titan (taux rapporté à la puissance déposée).

Couplé à un impact électronique, l'ajout d'une énergie simulant l'impact des photons dans la stratosphère de Titan permet d'avoir une énergie globale disponible encore plus représentative de ce qui est actuellement réalisée. C'est l'objectif du programme SET-UP (Simulations Expérimentales et Théoriques Utiles à la Planétologie) dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 6-1 (Romanzin *et al.* (submitted), [122]).

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur dans lequel est introduit un mélange N_2/CH_4 . L'azote sera dissocié par un plasma froid, simulant les processus de la haute atmosphère de Titan et le méthane sera photodissocié par un laser excimère, simulant ainsi le rayonnement UV arrivant dans la stratosphère de Titan, et plus particulièrement la bande Lyman α . La représentativité de la chimie atmosphérique de Titan sera alors encore améliorée en utilisant un dépôt énergétique tel qu'il a lieu dans l'atmosphère de Titan.

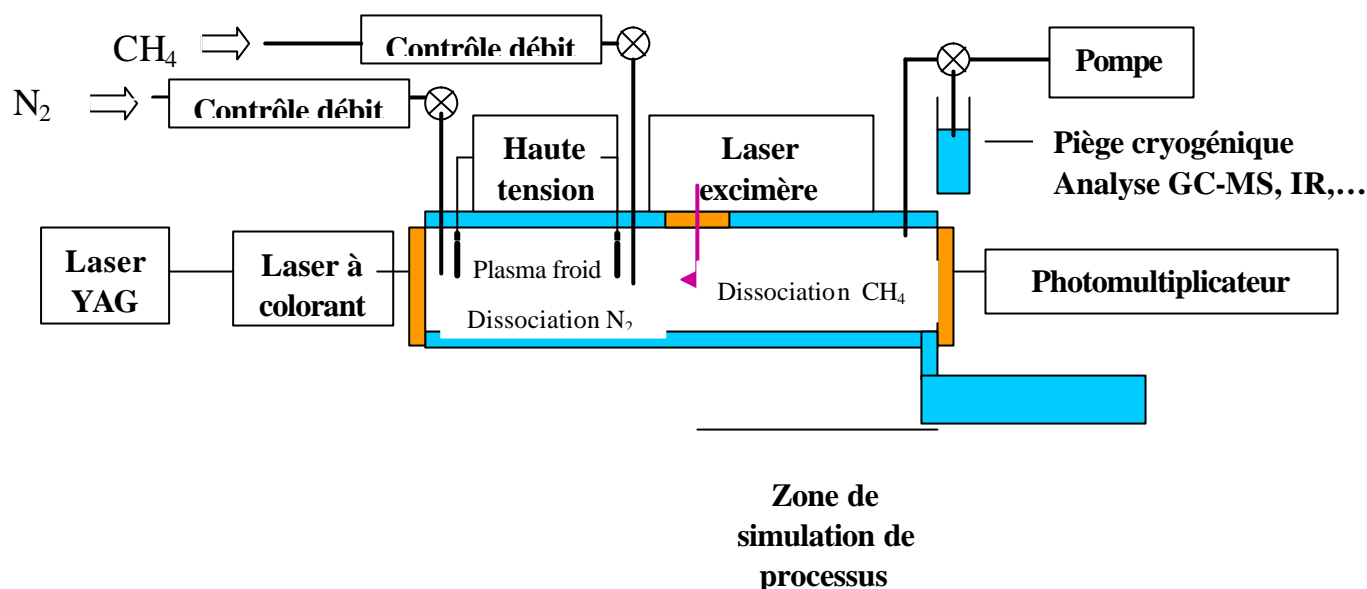


Figure 6-1 : Dispositif expérimental prévu pour la mise en œuvre du programme S.E.T. U.P.

L'analyse quantitative et résolue dans le temps des espèces formées *in situ* sera réalisée à l'aide de la technique CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) : un laser YAG pulsé, excite un laser à colorant qui émet un rayonnement monochromatique de longueur d'onde ajustable. A une longueur d'onde déterminée par l'expérimentateur, le laser excite des espèces présentes dans le réacteur qui absorbe alors une partie de la radiation lumineuse. Les fenêtres de la cavité de mesures sont équipées de miroirs de grande réflectivité ($\sim 99,9 - 99,99 \%$) ce qui permet d'avoir un parcours optique de quelques kilomètres et ainsi augmenter la limite de détection des espèces absorbantes. En sortie du parcours optique se trouve un système de détection (Photomultiplicateur, PC pour traitement des données).

Les résultats apportés par ce travail de thèse permettent à ce projet de posséder les connaissances nécessaires sur les décharges à plasma froid, notamment sur l'énergie déposée par les électrons et sur le comportement des espèces formées dans le plasma.

6.3.b. Module chimique

Le comportement des espèces détectées dans le réacteur et celui prédit par le modèle est analogue pour tous les états électroniques de l'azote. Ceci prouve encore une bonne description de l'énergie des électrons, ces espèces étant directement corrélées à l'énergie électronique. Par contre, il n'en est pas de même pour les espèces issues de la dissociation du méthane où des incohérences entre modèle et expérience ont été observées. Nous n'avons alors pas une description réaliste des mécanismes ayant lieu dans une décharge N_2/CH_4 .

Le schéma chimique doit donc évoluer avec l'ajout de nouvelles réactions afin de mieux décrire la chimie radicalaire impliquant le carbone et ainsi permettre de comprendre l'évolution de ces espèces et leur implication sur la formation des tholins. Le modèle doit aussi prendre en compte la détection d'espèces dans l'expérience non prévue initialement dans le modèle (NH_3 et le radical CH) et améliorer la description du dépôt solide aux parois en relation avec les analyses chimiques des tholins.

Une amélioration du modèle doit être établie sur la base des modèles de chimie atmosphérique de Titan, notamment ceux développés par Lebonnois *et al.* (2002), [71] et Hébrard, E. (2004, communication personnelle) en tenant compte pour commencer des espèces contenant jusqu'à 2 carbones : H , H_2 , C , CH , 1CH_2 , 3CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_2 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 . Le Tableau 6-1 présente une liste de 65 réactions portant sur les hydrocarbures qui doivent être insérées dans le modèle cinétique.

Réaction				Constante de vitesse
R0111	$H + CH$	\rightarrow	$C + H_2$	$1,31.10^{-10} \exp(-80/T)$
R01S12	$H + ^1CH_2$	\rightarrow	$CH + H_2$	5.10^{-11}
R01T12a	$H + ^3CH_2$	\rightarrow	$CH + H_2$	$3,54.10^{-11} T^{0.32}$
R01T12b (k_0)	$H + ^3CH_2 + N_2$	\rightarrow	$CH_3 + N_2$	$1,5.10^{-23} T^{-2.6}$
R0112b (k_{∞})				$8,55.10^{-11} T^{0.15}$
R0113a	$H + CH_3$	\rightarrow	$^3CH_2 + H_2$	$1,0.10^{-10} \exp(-7600/T)$
R0113b (k_0)	$H + CH_3 + N_2$	\rightarrow	$CH_4 + N_2$	$2,3.10^{-17} T^{-4.03} \exp(-1366/T)$

R0113b (k_∞)				1,14.10⁷ T^{-5,72}exp(-1300/T)
R0121 (k ₀)	H + C ₂ H + N ₂	→	C ₂ H ₂ + N ₂	1,26.10 ⁻¹⁸ T ^{-3,1} exp(-721/T)
R0121 (k_∞)				3,0.10⁻¹⁰
R0122b (k ₀)	H + C ₂ H ₂ + N ₂	→	C ₂ H ₃ + N ₂	3,3.10 ⁻³⁰ exp(-740/T)
R0122b (k_∞)				1,4.10⁻¹¹ exp(-1300/T)
R0123a	H + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + H ₂	6,86.10 ⁻¹¹ exp(+23/T)
R0123b (k ₀)	H + C ₂ H ₃ + N ₂	→	C ₂ H ₄ + N ₂	5,76.10 ⁻²⁴ T ^{1,3}
R0123b (k_∞)				8,9.10⁻¹⁰ exp(-494/T)
R0124 (k ₀)	H + C ₂ H ₄ + N ₂	→	C ₂ H ₅ + N ₂	1,39.10 ⁻²⁹ exp(-562/T)
R0124 (k_∞)				6,6.10⁻¹⁵ T^{1,28} exp(-650/T)
R0125a	H + C ₂ H ₅	→	CH ₃ + CH ₃	1,25.10 ⁻¹⁰
R0125b		→	C ₂ H ₄ + H ₂	3.10 ⁻¹²
R0125c (k ₀)	H + C ₂ H ₅ + N ₂	→	C ₂ H ₆ + N ₂	5,5.10 ⁻²³ T ² exp(-1040/T)
R0125c (k_∞)				1,66.10⁻¹⁰
R0102 (k ₀)	C + H ₂ + N ₂	→	³ CH ₂ + N ₂	7,0.10 ⁻³²
R0102 (k_∞)				2,06.10⁻¹¹ exp(-57/T)
R1102a	CH + H ₂	→	³ CH ₂ + H	3,10.10 ⁻¹⁰ exp(-1650/T)
R1102b (k ₀)	CH + H ₂ + N ₂	→	CH ₃ + N ₂	1,5.10 ⁻²³ T ^{-2,6}
R1102b (k_∞)				8,55.10⁻¹¹ T^{0,15}
R1114	CH + CH ₄	→	C ₂ H ₄ + H	3,96.10 ⁻⁸ T ^{-1,04} exp(-36,1/T)
R1122	CH + C ₂ H ₂	→	C ₃ H ₂ + H	1,59.10 ⁻⁹ T ^{-0,23} exp(-16/T)
R1124a	CH + C ₂ H ₄	→	CH ₃ C ₂ H + H	3,87.10 ⁻⁹ T ^{-0,546} exp(-29,6/T)
R1124b		→	CH ₂ CCH ₂ + H	3,87.10 ⁻⁹ T ^{-0,546} exp(-29,6/T)
R1126	CH + C ₂ H ₆	→	C ₃ H ₆ + H	1,9.10 ⁻⁸ T ^{-0,859} exp(-53,2/T)
RS12N2	¹ CH ₂ + N ₂	→	³ CH ₂ + N ₂	2,36.10 ⁻¹⁴ T
RS1202a	¹ CH ₂ + H ₂	→	³ CH ₂ + H ₂	1,26.10 ⁻¹¹
RS1202b		→	CH ₃ + H	1,2.10 ⁻¹⁰
RS12S12	¹ CH ₂ + ¹ CH ₂	→	C ₂ H ₂ + 2 H	5,0.10 ⁻¹¹
RS12T12	¹ CH ₂ + ³ CH ₂	→	C ₂ H ₂ + 2 H	3,0.10 ⁻¹¹
RS1213	¹ CH ₂ + CH ₃	→	C ₂ H ₄ + H	3,0.10 ⁻¹¹

RS1214a	$^1\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	\rightarrow	$^3\text{CH}_2 + \text{CH}_4$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
RS1214b		\rightarrow	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$5,9 \cdot 10^{-11}$
RS1221	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
RS1222a	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	\rightarrow	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8,14 \cdot 10^{-11}$
RS1222b		\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$9,62 \cdot 10^{-11}$
RS1222c		\rightarrow	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$9,62 \cdot 10^{-11}$
RS1222d		\rightarrow	CH_2CCH_2	$9,62 \cdot 10^{-11}$
RS1223	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
RS1224a	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	\rightarrow	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
RS1224b		\rightarrow	C_3H_6	$1,5 \cdot 10^{-10}$
RS1225a	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
RS1225b		\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
RS1226a	$^1\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	\rightarrow	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
RS1226b		\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
RT12T12	$^3\text{CH}_2 + ^3\text{CH}_2$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	$1,8 \cdot 10^{-10} \exp(-400/T)$
RT1213	$^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$
RT1221	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
RT1222c	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$1 \cdot 10^{-11} \exp(-3330/T)$
RT1222d		\rightarrow	CH_2CCH_2	$1 \cdot 10^{-11} \exp(-3330/T)$
RT1223	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
RT1225	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
RT1226a	$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1,07 \cdot 10^{-11} \exp(-3981/T)$
R1313b (k_0)		\rightarrow	C_2H_6	$3,5 \cdot 10^{-7} T^{-7} \exp(-1390/T)$
R1313b (k_{∞})				$6 \cdot 10^{-11}$
R1321	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}$	\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$
R1322 (k_0)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{N}_2$???
R1322 (k_{∞})				$1,0 \cdot 10^{-12} \exp(-3877/T)$
R1323a	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$6 \cdot 10^{-11}$
R1323b		\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$
R1323c (k_0)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2$	$3,5 \cdot 10^{-7} T^{-7} \exp(-1390/T)$
R1323c (k_{∞})				$6,3 \cdot 10^{-11}$
R1324b (k_0)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2$	\rightarrow	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{N}_2$???

R1324b (k_∞)				3,5.10⁻¹³ exp(-3700/T)
R1325a	CH ₃ + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + CH ₄	2,0.10 ⁻¹²
R1325b (k ₀)	CH ₃ + C ₂ H ₅ + N ₂	→	C ₃ H ₈ + N ₂	1,01.10 ²⁰ T ^{16,14} exp(-1897/T)
R1325b (k_∞)				6.64.10⁻¹¹
R2002	C ₂ + H ₂	→	C ₂ H + H	1,77.10 ⁻¹⁰ exp (-1469/T)
R2014	C ₂ + CH ₄	→	C ₂ H + CH ₃	5,05.10 ⁻¹¹ exp (-297/T)
R2102	C ₂ H + H ₂	→	C ₂ H ₂ + H	1,2.10 ⁻¹¹ exp(-998/T)
R2114	C ₂ H + CH ₄	→	C ₂ H ₂ + CH ₃	1,2.10 ⁻¹¹ exp(-491/T)
R2121	C ₂ H + C ₂ H	→	C ₂ H ₂ + C ₂	3,0.10 ⁻¹²
R2122	C ₂ H + C ₂ H ₂	→	C ₄ H ₂ + H	9,53.10 ⁻¹¹ exp(30,8/T)
R2123a	C ₂ H + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂	1,6.10 ⁻¹²
R2123b			C ₄ H ₃ + H	3,0.10 ⁻¹¹
R2124a	C ₂ H + C ₂ H ₄	→	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	6,2.10 ⁻¹¹ exp(+134/T)
R2124b		→	C ₄ H ₄ + H	7,8.10 ⁻¹¹ exp(+134/T)
R2125a	C ₂ H + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	3,0.10 ⁻¹²
R2125b			C ₃ H ₃ + CH ₃	3,0.10 ⁻¹¹
R2126	C ₂ H + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₂	3,5.10 ⁻¹¹ exp(+3/T)
R2322b (k ₀)	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂ + N ₂	→	C ₄ H ₅ + N ₂	???
R2322b (k_∞)				4,17.10⁻¹⁹ T^{1,9} exp(-1058/T)
R2323a	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	2,4.10 ⁻¹¹
R2323b (k ₀)	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ + N ₂	→	C ₄ H ₆ + N ₂	3,5.10 ⁻⁷ T ⁻⁷ exp(-1390/T)
R2323b (k_∞)				1,2.10⁻¹⁰
R2325a	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₄	8.10 ⁻¹³
R2325b		→	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	8.10 ⁻¹³
R2325d (k ₀)	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅ + N ₂	→	C ₄ H ₈ + N ₂	3,5.10 ⁻⁷ T ⁻⁷ exp(-1390/T)
R2325d (k_∞)				2,5.10⁻¹¹
R2522b (k ₀)	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₂ + N ₂	→	C ₄ H ₇ + N ₂	3,3.10 ⁻³⁰ exp(-740/T)
R2522b (k_∞)				5,6.10⁻¹⁴ exp(-3520/T)
R2524b (k ₀)	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₄ + N ₂	→	C ₄ H ₉ + N ₂	7,7.10 ⁻³⁰ exp(-380/T)
R2524b (k_∞)				1,8.10⁻¹³ exp(-3670/T)
R2525a	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	2,4.10 ⁻¹²
R2525b (k ₀)	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅ + N ₂	→	C ₄ H ₁₀ + N ₂	6,59.10 ⁻⁶ T ^{6,39} exp(-301/T)
R2525b (k_∞)				1,26.10⁻¹¹ exp(-96/T)

Tableau 6-1 : Liste des réactions chimiques concernant les hydrocarbures à inclure dans le modèle cinétique. (adapté de Hébrard, E., 2004, communication personnelle)

La validation de ce modèle pourra s'effectuer en comparant l'évolution des abondances relatives de CH, H et C₂H₂, ces trois espèces étant détectées dans l'expérience. Ensuite une deuxième évolution devra être réalisée avec une description plus réaliste du dépôt aux parois. Le modèle prend actuellement en compte HCN et H₂CN comme composés participant à la formation des analogues d'aérosols de Titan sur les parois du réacteur. Les évolutions observées sur les tholins en fonction des paramètres expérimentaux montrent que d'autres espèces participent à la formation de ces composés (détection des groupements CH, NH et CN; évolution des tholins avec la formation de liaisons C-C≡N et destruction de liaisons C-H; structure contenant des systèmes conjugués...). Il faut alors se pencher sur l'évolution de la structure des tholins en fonction des paramètres expérimentaux avec les outils d'analyse décrits plus haut.

Afin d'une part de mieux contraindre le modèle chimique et d'autre part de continuer l'étude des mécanismes ayant lieu dans le réacteur, de nouvelles espèces doivent être détectées. La détection des espèces créées dans le plasma par spectrométrie UV-Vis ayant donnée des résultats satisfaisants, l'idée est de prolonger la détection *in situ* dans l'IR afin de détecter d'autres espèces radicalaires mais aussi gazeuses. Le principe est le même que celui de la spectrométrie UV-Vis mais avec cette fois-ci une fibre optique IR raccordée au spectromètre IRTF. Ce projet est actuellement en cours de développement avec une étude de faisabilité (adaptation de la fibre optique IR comme source lumineuse dans le spectromètre IRTF ; limites de détection des espèces observables).

6.4. En attendant Cassini-Huygens

Le 1^{er} juillet dernier, Cassini-Huygens s'est mis en orbite autour de Saturne. Cette mission spatiale d'une durée nominale de 4 ans contient un orbiter (Cassini, construit par la NASA) et une sonde (Huygens, construit par l'ESA). Le 25 décembre 2004, Cassini larguera Huygens qui, équipée d'un parachute, effectuera le 14 janvier 2005 une descente dans l'atmosphère de Titan pendant 2h30. Ce sera alors la première sonde spatiale à effectuer une rentrée dans l'atmosphère d'un satellite du système solaire. 18 instruments scientifiques sont embarqués (12 sur Cassini et 6 sur Huygens) afin d'approfondir nos connaissances sur Saturne, ses anneaux et ses satellites dont Titan.

Parmi les expériences scientifiques présentes, certaines permettront d'approfondir notre compréhension de la chimie atmosphérique de Titan :

Sur Cassini :

- CIRS (Composite InfraRed Spectrometer), une version "évoluée" du spectromètre IRIS de Voyager 1. Cet instrument déterminera la composition atmosphérique de Titan, l'abondance des composés et leurs rapports isotopiques. Ces informations permettront de mieux comprendre l'origine et l'évolution du système kronien.
- UVIS (UltraViolet Imaging Spectrograph) pourra détecter certains composés de l'atmosphère de Titan et sera en mesure de préciser les variations longitudinales et latitudinales de la composition atmosphérique et la distribution et les propriétés de diffusion des aérosols.
- VIMS (Visible and Infrared Mapping Spectrometer) étudiera la composition et la distribution des espèces atmosphériques et des nuages, la structure thermique de l'atmosphère et pourra détecter la présence d'un volcanisme actif à la surface.

Sur Huygens :

- GC-MS (Gas Chromatograph – Mass Spectrometer) fournira les profils verticaux de concentration des espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère, notamment des composés organiques non détectés jusqu'à présent.
- ACP (Aerosol – Collector Pyrolyser), couplé au GC-MS, fournira des données sur la composition chimique des aérosols et des composés organiques volatils condensés sur ces noyaux solides.
- HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) enregistrera les profils de température et de pression au cours de la descente. Ces données permettront d'interpréter plus facilement les profils verticaux de concentration des gaz et des aérosols et ainsi mieux comprendre les processus de condensation des espèces.
- DISR (Descent Imager Spectral Radiometer) donnera des informations sur la morphologie des brumes mais aussi fournira le flux de photons en fonction de l'altitude,

donnée importante en tant que paramètre d'entrée pour les modèles de physico-chimie atmosphérique.

- SSP (Surface Science Package) analysera la surface de Titan et en donnera des paramètres physiques ainsi que les constituants principaux.

Ainsi, ces nouvelles données observationnelles permettront d'approfondir notre connaissance de Titan. Cependant, l'interprétation de ces données nécessitera l'apport des modèles chimiques et des expériences de laboratoire, ces trois approches étant interdépendantes.

Références bibliographiques

1. Ahrens T. J., O'Keefe J. D. and Lange M. A. (1989) Formation of atmospheres during accretion of terrestrial planets. In *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmosphere*, pp. 328-385. The University of Arizona Press.
2. Allen M., Pinto J. P. and Yung Y. L. (1980) Titan: Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys. J.* **242**, L125.
3. Atreya S. K. (1986) Atmospheres and ionospheres of the outer planets and their satellites. In *NASA-supported research (Physics and Chemistry in Space)* (ed. Springer-Verlag), New-York.
4. Balestic F. S. (1974) Synthèse abiotique d'acides aminés par voie radiochimique. Paris, Paris.
5. Banaszkiewicz M., Lara L. M., Rodrigo R., López-Moreno J. J. and Molina-Cuberos G. J. (2000) A Coupled Model of Titan's Atmosphere and Ionosphere. *Icarus* **147**(2), 386-404.
6. Bernard J.-M., Coll P., Coustenis A. and Raulin F. (2003) Experimental simulation of Titan's atmosphere : detection of ammonia and ethylene oxide. *Planet. Space Sc.* **51**(14-15), 1003-1011.
7. Bernard J.-M., Coll P. and Raulin F. (2002) Variation of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues. *ESA SP-518*, 623-625.
8. Bezard B., Marten A. and Paubert G. (1993) Detection of acetonitrile on Titan. *Bull. Amer. Astron. Soc.* **25**, 1100.
9. Borucki W. J., Giver L. P., McKay C. P., Scattergood T. and Parris J. E. (1988) Lightening production of hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory measurements. *Icarus* **76**, 125-133.
10. Bossard A., Mourey D. and Raulin F. (1983) The escape of molecular hydrogen and the synthesis of organic nitriles in planetary atmospheres. *Adv. Space Res.* **3**(9), 39-43.
11. Bossard A. and Toupance G. (1980) Far UV photolysis of CH₄-NH₃ mixtures and planetary studies. *Nature* **288**(5788), 243-246.
12. Braun W., McNesby J. R. and Bass A. M. (1967) Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet II. Absolute rate constants for reactions of CH with methane, hydrogen and nitrogen. *J. Chem. Phys.* **46**(6), 2071.
13. Broadfoot (1981) Extreme ultraviolet observations from Voyager 1 encounter with Saturn. *Science* **212**, 206.

14. Bruston P., Khlifi M., Bénilan Y. and Raulin F. (1994) Laboratory studies of organic chemistry in planetary atmospheres: From simulation experiments to spectroscopic determinations. *J. Geophys. Res.* **99**(E9), 19047.
15. Bulir J., Novotny M., Jelinek M., Lancok J., Zelinger Z. and Trchova M. (2002) Pulsed laser deposition of CN_x films : role of r.f. nitrogen plasma activation for the film structure formation. *Diamond and Related Materials* **11**, 1223-1226.
16. Cabane M. and Chassefière E. (1995) Laboratory simulations of Titan's atmosphere: organic gases and aerosols. *Planet. Space Sci.* **43**(1/2), 47-65.
17. Cabane M., Rannou P., Chassefière E. and Israel G. (1993) Fractal aggregates in Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* **41**(4), 257.
18. Calvert and Pitts (1966) *Photochemistry*.
19. Capone L. A., Whitten R. C., Dubach J., Prasad S. S. and Huntress J., W.T. (1976) The lower ionosphere of Titan. *Icarus* **28**, 367-378.
20. Clarke D. W. and Ferris J. P. (1995) Photodissociation of Cyanoacetylene: Application to the Atmospheric Chemistry of Titan. *Icarus* **115**(1), 119-125.
21. Coll P. (1997) Modélisation expérimentale de l'atmosphère de Titan : Production et caractérisation physico-chimiques d'analogues des aérosols et de la phase gazeuse enfin représentatifs. Paris VII, France.
22. Coll P., Coscia D., Gazeau M.-C., de Vanssay E., Guillemin J.-C. and Raulin F. (1995) Organic chemistry in Titan's atmosphere: new data from laboratory simulation at low temperature. *Adv. Space Res.* **16**(2), 93-103.
23. Coll P., Coscia D., Smith N. S., Gazeau M.-C., Ramirez S. I., Cernogora G., Israel G. and Raulin F. (1999a) Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. *Planet. Space Sci.* **47**, 1331-1340.
24. Coll P., Guillemin J.-C., Gazeau M.-C. and Raulin F. (1999b) Report and implications of the first observation of C₄N₂ in laboratory simulations of Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* **47**, 1433-1440.
25. Cosby P. C. (1993) Electron-impact dissociation of carbon monoxide. *Journal of Chemical Physics* **98**(10), 7804-7818.
26. Courtin R., Gautier D. and McKay C. P. (1995) Titan's Thermal Emission Spectrum: Reanalysis of the Voyager Infrared Measurements. *Icarus* **114**, 144-162.
27. Courtin R., Wagener R., McKay C. P., Caldwell J., Fricke K.-H., Raulin F. and Bruston P. (1991) UV Spectroscopy of Titan's Atmosphere, Planetary Organic Chemistry and Prebiological Synthesis. II. Interpretation of new IUE observations in the 220-335 nm range. *Icarus* **90**, 43-56.

28. Coustenis A. and Bézard B. (1995) Titan's atmosphere from Voyager infrared observations IV. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* **115**(1), 126-140.
29. Coustenis A., Bézard B., Gautier D. and Marten A. (1991) Titan's atmosphere from Voyager infrared observations III. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus* **89**, 152-167.
30. Coustenis A., Lellouch E., Maillard J.-P. and McKay C. P. (1995) Titan's surface: composition and variability from the near -infrared albedo. *Icarus* **118**, 87-104.
31. Coustenis A., Salama A., Lellouch E., Encrenaz T., Bjoraker G. L., Samuelson R. E., De Graauw T., Feuchtgruber H. and Kessler M. F. (1998) Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. Astrophys.* **336**, L85.
32. Coustenis A., Salama A., Schulz B., Ott S., Lellouch E., Encrenaz T., Gautier D. and Feuchtgruber H. (2003) Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus* **161**(2), 383-403.
33. Coustenis A., Schmitt B., Khanna R. K. and Trotta F. (1999) Plausible condensates in Titan's stratosphere from Voyager infrared spectra. *Planetary and Space Science* **47**(10/11), 1305-1329.
34. Coustenis A. and Taylor F. (1999) *The Earth-like Moon*. World Scientific Publishing. pp. 330.
35. Danielson R. E. and Caldwell J. J. (1973) An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus* **20**, 437.
36. de Vanssay E., Gazeau M. C., Guillemin J. C. and Raulin F. (1995) Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature. *Planet. Space Sc.* **43**(1/2), 25-31.
37. Dickens J. E., Irvine W. M., Ohishi M., Ikeda M., Ishikawa S., Nummelin A. and Hjalmarson A. (1997) Detection of interstellar ethylene oxide (c-C₂H₄O). *The astrophysical journal* **489**, 753-757.
38. Dodonova N. Y. (1966) Activation of nitrogen by vacuum UV irradiation. *Russian Journal of Physical Chemistry* **40**(5), 523-524.
39. Ferris J. P. and Chen C. T. (1975) Photosynthesis of organic compounds in the atmosphere of Jupiter. *Nature* **258**, 587-588.
40. Fortes A. D. (2000) Exobiological Implications of a Possible Ammonia-Water Ocean Inside Titan. *Icarus* **146**(2), 444-452.
41. Gillett F. C. (1975) Further observations of the 8-13 micron spectrum of Titan. *Astrophys. J.* **201**, L41.
42. Gillett F. C. and Forest W. J. (1973) 8-13 micron observations of Titan. *Astrophys. J.* **184**(2), L93.

43. Griffith C. A., Hall J. L. and Geballe T. R. (2000) Detection of daily clouds on Titan. *Science* **290**, 509-513.
44. Griffith C. A., Owen T., Geballe T. R., Rayner J. and Rannou P. (2003) Evidence for the Exposure of Water Ice on Titan's Surface. *Science* **300**(5619), 628-630.
45. Griffith C. A. and Zahnle K. (1995) Influx of Cometary Volatiles to Planetary Moons: the Atmospheres of 1000 Possible Titans. *J. Geophys. Res. (Planets)* **100**(E8), 16907-16922.
46. Guerra V. and Loureiro J. (1997) Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow discharge. *Plasma Sources Science and Technology* **6**(3), 361-372.
47. Gupta S., Ochiai E. and Ponnampereuma C. (1981) Organic synthesis in the atmosphere of Titan. *Nature* **293**, 725-727.
48. Gurwell M. A. and Muhleman D. O. (2000) CO on Titan: More evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus* **145**, 653-656.
49. Hanel R. (1981) Infrared observations of the Saturnian system from Voyager 1. *Science* **212**, 192.
50. Herbst E. L., C. M. (1990) The gas phase production of CH₂CN and other organo-nitrogen species in dense interstellar clouds. *Astronomy and Astrophysics* **233**, 177-180.
51. Hidayat T., Marten A., Bézard B., Gautier D., Owen T., Matthews H. E. and Paubert G. (1998) Millimeter and Submillimeter Heterodyne Observations of Titan: The Vertical Profile of Carbon Monoxide in Its Stratosphere. *Icarus* **133**(1), 109.
52. Hunten D. M., Tomasko M. G., Flasar F. M., Samuelson R. E., Sroebel D. F. and Stevenson D. J. (1984) *Titan*. pp. 671.
53. Hutzell W. T., McKay C. P., Toon O. B. and Hourdin F. (1996) Simulations of Titan's Brightness by a Two-Dimensional Haze Model. *Icarus* **119**(1), 112-129.
54. Imanaka H., Khare B. N., Elsila J. E., Bakes E. L. O., McKay C. P., Cruikshank D. P., Sugita S., Matsui T. and Zare R. N. (2004) Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures : implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* **in press**.
55. Ip W. H. (1990) Titan's upper ionosphere. *Astrophys. J.* **362**, 354-363.
56. Jolly A. (1999) Spectrs d'absorption de la molécule de CO dans le VUV : expériences de laboratoire et observations du disque de β -pictoris. Paris XI, Orsay.
57. Kasting J. F. (1990) Bolide impacts and the oxydation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins Life Evolution Biosphere* **20**, 199.
58. Keller C. N., Anicich V. G. and Cravens T. E. (1998) Model of Titan's ionosphere with detailed hydrocarbon ion chemistry. *Planet. Space Sc.* **46**(9/10), 1157-1174.

59. Keller C. N., Cravens T. E. and Gan L. (1992) A model of the ionosphere of Titan. *Journal of Geophysical Research* **97**(A8), 12117-12136.
60. Khanna R. K., Perera-Jarmer M. A. and Ospina M. J. (1987) Vibrational Infrared and Raman spectra of dicyanoacetylene. *Spectrochim. Acta* **43A**(3), 421-425.
61. Khare B. N., Sagan C., Arakawa E. T., Suits F., Callcott T. A. and Williams M. W. (1984) Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere : from soft X-ray to microwave frequencies. *Icarus* **60**, 127-137.
62. Khare B. N., Sagan C., Ogino H., Nagy B., Er C., Schram K. H. and Arakawa E. T. (1986) Amino acids derived from Titan tholins. *Icarus* **68**(1), 176-184.
63. Khlifi M., Nollet M., Paillous P., Bruston P., Raulin F., Bénilan Y. and Khanna R. K. (1999) Absolute intensities of the infrared bands of gaseous acrylonitrile. *J. Molecular of Spectroscopy* **194**, 206-210.
64. Kossacki K. J. and Lorenz R. D. (1996) Hiding Titan's ocean : Densification and hydrocarbon storage in an icy regolith. *Planet. Space Sc.* **44**(9), 1029-1037.
65. Kuiper G. P. (1944) Titan : a Satellite with an Atmosphere. *Astrophys. J.* **100**, 378-383.
66. Kunde V. G., Aikin A. C., Hanel R. A., Jennings D. E., Maguire W. C. and Samuelson R. E. (1981) C_4H_2 , HC_3N and C_2N_2 in Titan's atmosphere. *Nature* **292**, 686.
67. Lara L. M., Lellouch E., Lopez-Moreno J. J. and Rodrigo R. (1996) Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res.* **101**(E10), 23261-23283.
68. Lara L. M., Lellouch E. and Shematovitch V. (1999) Titan's atmospheric haze: the case for HCN incorporation. *Astron. Astrophys.* **341**, 312-317.
69. Larson H. P. and Fink U. (1977) The application of Fourier transform spectroscopy to the remote identification of solids in the Solar System. *Appl. Spectrosc.* **31**(5), 386-402.
70. Le Teuff Y. H., Millar T. J. and Markwick A. J. (2000) The UMIST database for astrochemistry 1999. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **146**, 157-168.
71. Lebonnois S., Bakes E. L. O. and McKay C. P. (2002) Transition from gaseous compounds to aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus* **159**(2), 505-517.
72. Lebonnois S., Toubanc D., Hourdin F. and Rannou P. (2001) Seasonal variations of Titan's Atmospheric composition. *Icarus* **152**, 384-406.
73. Lederberg J. (1961) Exobiology: Experimental Approaches to Life beyond the Earth. In *Science in Space* (ed. L. V. B. a. H. Odishaw), pp. 407. McGraw-Hill, New York.
74. Lee H.-H., Bettens R. P. A. and Herbst E. (1996) Fractional abundances of molecules in dense interstellar clouds : A compendium of recent model results. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **119**, 111-114.

75. Lellouch E., Coustenis A., Gautier D., Raulin F., Dubouloz N. and Frère C. (1989) Titan's atmosphere and hypothesized ocean : a reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7 μ m data. *Icarus* **79**, 328-349.
76. Lellouch E., Coustenis A., Sebag B., Cuby J.-G., Lopez-Valverde M., Schmitt B., Fouchet T. and Crovisier J. (2003) Titan's 5-micron window : observations with the Very Large Telescope. *Icarus* **162**(1), 126-143.
77. Levy M., Miller S. L. and Oro J. (1999) Production of guanine from NH₄CN polymerizations. *Journal of Molecular Evolution* **49**, 165-168.
78. Lindal G. F., Wood G. E., Hotz H. B., Sweetnam D. N., Eshleman V. R. and Tyler G. L. (1983) The atmosphere of Titan - An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. *Icarus* **53**, 348-363.
79. Lofthus A. and Krupenie P. H. (1977) The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6**(1), 113-307.
80. Lorenz R. D. (2002) Thermodynamics of geysers : Application to Titan. *Icarus* **156**(1), 176-183.
81. Loureiro J. and Ricard A. (1993) Electron and vibrational kinetics in a N₂-H₂ glow discharge with applications to surface process. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 163.
82. Loveday J. S., Nelmes R. J., Guthrie M., Belmonte S. A., Allan D. R., Klug D. D., Tse J. S. and Handa Y. P. (2001) Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. *Nature* **410**, 661-662.
83. Lunine J. I. and McKay C. P. (1995) Surface-Atmosphere Interactions on Titan compared with those on the Prebiotic Earth. *Adv. Space Res.* **15**(3), 303-311.
84. Lunine J. I. and Stevenson D. J. (1987) Clathrate and ammonia hydrates at high-pressure. Application to the origin of methane on Titan. *Icarus* **70**, 61-77.
85. Lunine J. I., Yung Y. L. and Lorenz R. D. (1999) On the volatile inventory of Titan from isotopic abundances in nitrogen and methane. *Planet. Space Sc.* **47**, 1291-1303.
86. Lutz B. L., de Bergh C. and Owen T. (1983) Titan: Discovery of carbon monoxide in its atmosphere. *Science* **220**(4604), 1374.
87. Maguire W. C., Hanel R. A., Jennings D. E, Kunde V. G. and Samuelson R. E. (1981) C₃H₈ and C₃H₄ in Titan's atmosphere. *Nature* **292**, 683.
88. McDonald G. D., Thompson W. R., Heinrich M., Khare B. N. and Sagan C. (1994) Chemical Investigation of Titan and Triton Tholins. *Icarus* **108**, 137-145.
89. McKay C. P. (1996) Elemental Composition, Solubility and Optical Properties of Titan's Organic Haze. *Planet. Sp. Sci.* **44**(8), 741-747.

90. McKay C. P., Coustenis A., Samuelson R. E., Lemmon M. T., Lorenz R. D., Cabane M., Rannou P. and Drossart P. (2001) Physical properties of the organic aerosols and clouds on Titan. *Planet. Space Science* **49**(1), 79-99.
91. McKay C. P., Pollack J. B. and Courtin R. (1989) The Thermal Structure of Titan's Atmosphere. *Icarus* **80**, 23-53.
92. Miller S. L. (1955) Production of Some Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2351-2361.
93. Mordaunt D. H., Lambert I. R., Morley G. P., Ashfold M. N. R., Dixon R. N., Western C. M., Schnieder L. and Welge K. H. (1993) Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6nm. *J. Chem. Phys.* **98**(3), 2054-2065.
94. Morrison D. (1982) Voyages to Saturn. *NASA SP, Washington: NASA*.
95. Motlagh S. and Moore J. H. (1998) Cross sections for radicals from electron impact on methane and fluoroalkanes. *J. Chem. Phys.* **109**(2), 432-438.
96. Mount G. H., Warden E. S. and Moos H. W. (1977) Photoabsorption cross-sections of methane from 1400 to 1850 Å. *Astrophysical Journal* **214**(1), L47-L49.
97. Mourey D. (1982) Rôle de l'évasion d'hydrogène dans l'évolution chimique de modèles de l'atmosphère de la Terre primitive et les étapes initiales de l'évolution prébiologique. Paris VI, Paris.
98. Mousis O., Gautier D. and Bockelée-Morvan D. (2002) An evolutionary turbulent model of Saturn's subnebula: implications for the origin of the atmosphere of Titan. *Icarus* **156**(1), 162-175.
99. Nagy A. F. and Cravens T. E. (1998) Titan's ionosphere : a review. *Planet. Space Sc.* **46**(9/10), 1149-1155.
100. Nakanaga T. (1981) Infrared band intensities of ethylene oxide. *J. Chem. Phys.* **74**(10), 5384-5392.
101. Navarro-Gonzalez R. and Ramirez S. I. (1997) Corona discharge of Titan's Atmosphere. *Adv. Space Res.* **19**(7), 1121-1133.
102. Navarro-Gonzalez R., Ramirez S. I., De la Rosa J. G., Coll P. and Raulin F. (2001) Production of Hydrocarbons and nitriles by electrical processes in titan's atmosphere. *Adv. Space Res.* **27**(2), 271-282.
103. Nummelin A., Dickens J. E., Bergman P., Hjalmarsen A., Irvine W. M., Ikeda M. and Ohishi M. (1998) Abundances of ethylene oxide and acetaldehyde on hot molecular cloud cores. *Astron. Astrophys.* **337**, 275-286.
104. Okabe H. (1981) Photochemistry of acetylene at 1470 Å. *J. Chem. Phys.* **75**, 2772-2778.

105. Oparin A. I. (1938) The Origin of Life. *American Journal of Physical Anthropology* **24**, 237.
106. Owen T. (1982) The composition and origin of Titan's atmosphere. *Planet. Space Sci.* **30**(8), 839.
107. Owen T. and Bar-Nun A. (1995) Comets, impacts, and atmospheres. *Icarus* **116**, 215-226.
108. Owen T. C. (2000) On the origin of Titan's atmosphere. *Planet. Space Science* **48**, 747-752.
109. Paubert G., Gautier D. and Courtin R. (1984) The millimeter spectrum of Titan - Detectability of HCN, HC₃N, and CH₃CN and the CO abundance. *Icarus* **60**, 599.
110. Pavlov A. A., Kasting J. F., Brown L. L., Rages K. A. and Freedman R. (2000) Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research* **105**, 11981-11990.
111. Pintassilgo C. D. (2000) Etude des décharges électriques dans des mélanges azote méthane. Université de Paris-Sud.
112. Pintassilgo C. D., Cernogora G. and Loureiro J. (2001) Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N₂-CH₄. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 147-161.
113. Pintassilgo C. D., Loureiro J., Cernogora G. and Touzeau M. (1999) Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures. *Plasma sources Sci. Technol.* **8**, 463-478.
114. Pitchford L. C. and Phelps A. V. (1982) Comparative calculations of electron-swarm properties in N₂ at moderate E/N values. *Physical Review A* **25**(1), 540-554.
115. Pollack J. B. and Yung Y. L. (1980) Origin and Evolution of Planetary Atmospheres. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 425-487.
116. Ramirez S. I., Coll P., Da Silva A., Navarro-Gonzalez R., Lafait J. and Raulin F. (2002) Complex refractive index of Titan's aerosol analogues in the 200-900 nm domain. *Icarus* **156**, 515-529.
117. Rannou P., Cabane M. and Chassefiere E. (1993) Growth of aerosols in Titan's atmosphere and related time scales : a stochastic approach. *Geophys. Res. Letters* **20**(10), 967-970.
118. Rannou P., Hourdin F., McKay C. P. and Luz D. (2004) A coupled dynamics-microphysics model of Titan's atmosphere. *Icarus* **170**, 443-462.
119. Raulin F. (1994) *La vie dans le cosmos*. Flammarion, Paris. pp. 125.

120. Raulin F., Bruston P., Coll P., Coscia D., Gazeau M.-G., Guez L. and de Vanssay E. (1994) Exobiology on Titan. *J. Biol. Phys.* **20**, 39-53.
121. Raulin F., Mourey D. and Toupance G. (1982) Organic syntheses from CH₄-N₂ atmospheres : implications for Titan. *Origins of Life* **12**, 267-279.
122. Romanzin C., Gazeau M.-C., Bénilan Y., Jolly A., Boyé S., Douin S., Gauyacq D., Shafizadeh N. and Taieb G. (submitted) Laboratory investigations on CH₄ photochemistry in the frame of a new experimental program of Titan's atmosphere simulations. *Adv. Space Res.*
123. Roux F., Michaud F. and Vervloet M. (1993) High-Resolution Fourier Spectrometry of ¹⁴N₂ violet emission spectrum : extensive analysis of the C3Pu --> B3Pg system. *Journal of molecular spectroscopy* **158**, 270-277.
124. Sagan C. and Khare B. N. (1979) Tholins: Organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* **277**, 102-107.
125. Sagan C., Khare B. N. and Lewis J. S. (1984) *Organic matter in the Saturn system*. pp. 788-807.
126. Sagan C., Khare B. N., Thompson W. R., McDonald G. D., Wing M. R., Bada J. L. and Arakawa E. T. (1993) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* **414**(1), 399-405.
127. Sagan C. and Miller S. L. (1960) Molecular synthesis in simulated reducing planetary atmospheres. *Astron. J.* **65**, 499.
128. Sagan C. and Thompson W. R. (1984) Production and Condensation of Organic Gases in the Atmosphere of Titan. *Icarus* **59**, 133-161.
129. Sagan C., Thompson W. R. and Khare B. N. (1992) Titan : a laboratory for prebiological organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* **25**(7), 286-292.
130. Samuelson R. E., Maguire W. C., Hanel R. A., Kunde V. G., Jennings D. E., Yung Y. L. and Aikin R. C. (1983) CO₂ on Titan. *J. Geophys. Res.* **88**, 8709-8715.
131. Samuelson R. E., Nath N. R. and Borysow A. (1997) Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere. *Planet. Space Sci.* **45**(8), 959-980.
132. Sanchez R. A., Ferris J. P. and Orgel L. E. (1966) Cyanoacetylene in prebiotic synthesis. *Science* **154**, 784-785.
133. Scattergood T., Lesser P. and Owen T. (1975) Production of organic molecules in the outer solar system by proton irradiation: Laboratory simulations. *Icarus* **24**, 465-471.
134. Scattergood T. and Owen T. (1977) On the Sources of Ultraviolet Absorption in Spectra of Titan and the Outer Planets. *Icarus* **30**, 780-788.

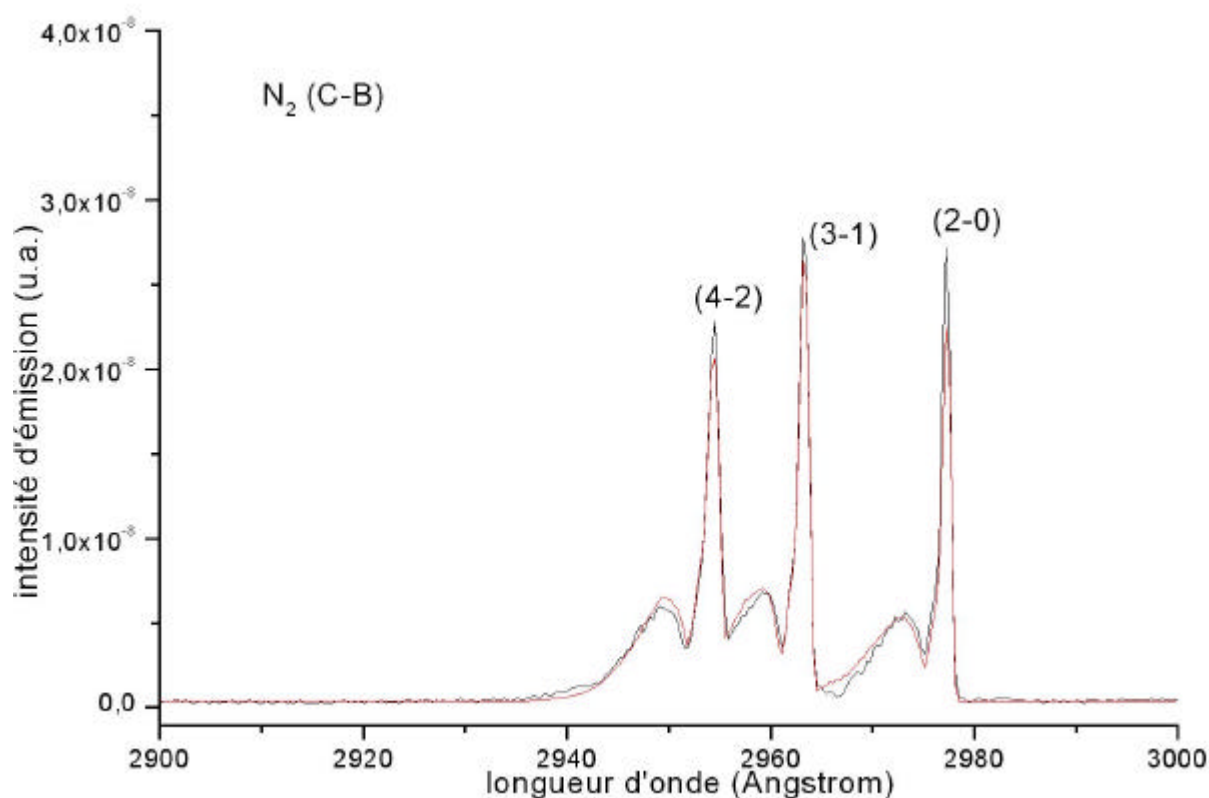
135. Scattergood T. W., McKay C. P., Borucki W. J., Giver L. P., Van Ghysseghem H., Parris J. E. and Miller S. L. (1989) Production of organic compounds in plasmas - A comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light. *Icarus* **81**, 413-428.
136. Seinfeld J. H. and Pandis S. N. (1998) *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & Sons, Inc. pp. 1325.
137. Sinnott R. K. (1993) Chemical Engineering (ed. C. R. s. C. E. S. Pergamon Press), University College, Swansea.
138. Smith G. R., Strobel D. F., Broadfoot A. L., Sandel B. R., Shemansky D. E. and Holberg J. B. (1982) Titan's upper atmosphere - Composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J. Geophys. Res.* **87**, 1351.
139. Smith N. S. and Raulin F. (1999) Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer solar system. *J. Geophys. Res.* **104**, 1873-1876.
140. Solà J. C. (1908) *Astron. Nach.* **179**, 289.
141. Stevenson D. J. (1992) Proceedings of the symposium of Titan. *ESA SP-338, Noordwijk, The Netherlands*, 29-33.
142. Stribling R. and Miller S. L. (1987) Electric discharge synthesis of HCN in simulated Jovian atmospheres. *Icarus* **72**, 48-52.
143. Strobel D. F. (1985) Photochemistry of Titan. *The Atmospheres of Saturn and Titan* **ESA SP-241**, 145-148.
144. Tartag A., Benilan Y., Samain D., Thuillier G. and Bruston P. (2001) High-spectral-resolution solar irradiance in the 184.5 to 232.5 nm range from the SOLSPEC and UVSP spectrometers. *Solar Physics* **201**(2), 253-269.
145. Thompson W. R., Henry T. J., Schwartz J. M., Khare B. N. and Sagan C. (1991) Plasma Discharge in N₂ + CH₄ at low pressures : experimental results and applications to Titan. *Icarus* **90**, 57-73.
146. Thompson W. R. and Sagan C. (1992) Organic Chemistry on Titan. Surface Interactions. In *Symposium on Titan*, pp. 167-176. ESA.
147. Toon O. B., McKay C. P., Griffith C. A. and Turco P. (1992) A physical model of Titan's aerosol. *Icarus* **95**(1), 24-53.
148. Toubanc D., Parisot J.-P., Brillet J., Gautier D., Raulin F. and McKay C. P. (1995) Photochemical Modeling of Titan's Atmosphere. *Icarus* **113**(1), 2-26.
149. Toupance G., Raulin F. and Buvet R. (1975) Formation of pre-biochemical compounds in models of the primitive Earth's atmosphere: CH₄-NH₃ and CH₄-N₂ atmospheres. *Origins of Life* **6**, 83-90.

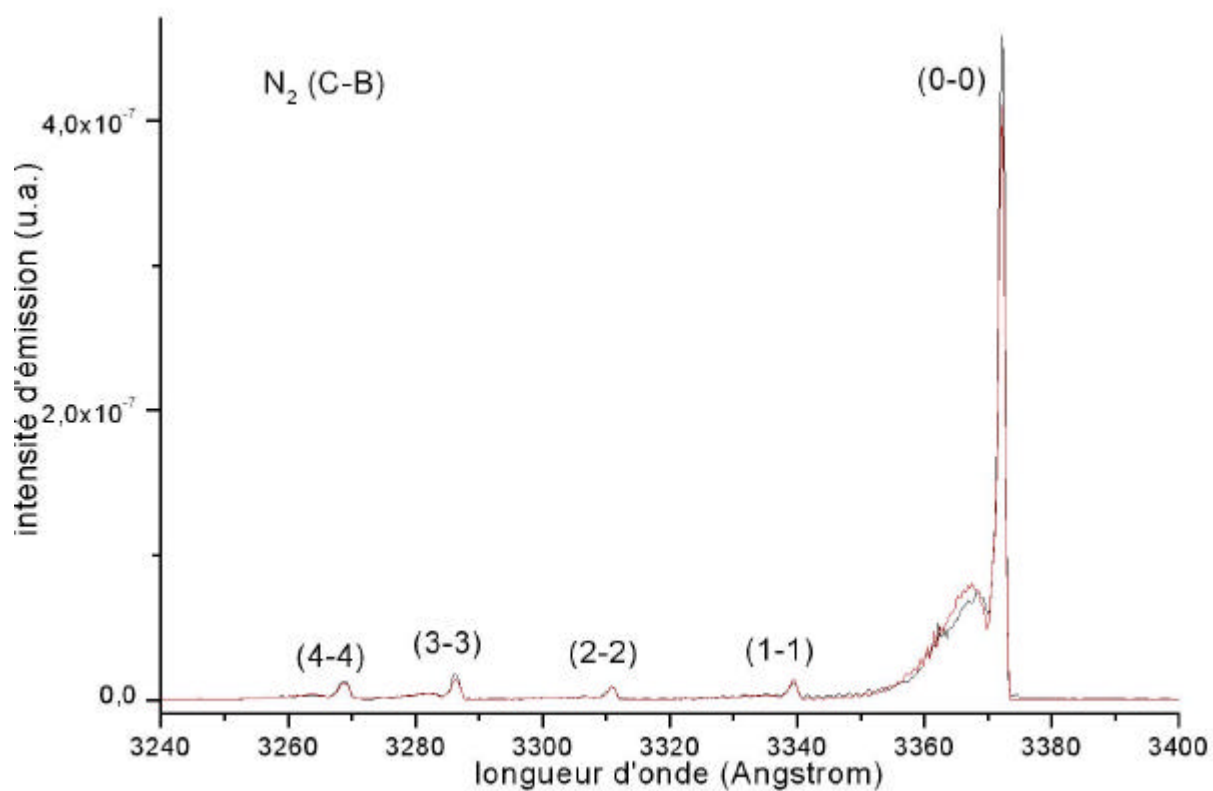
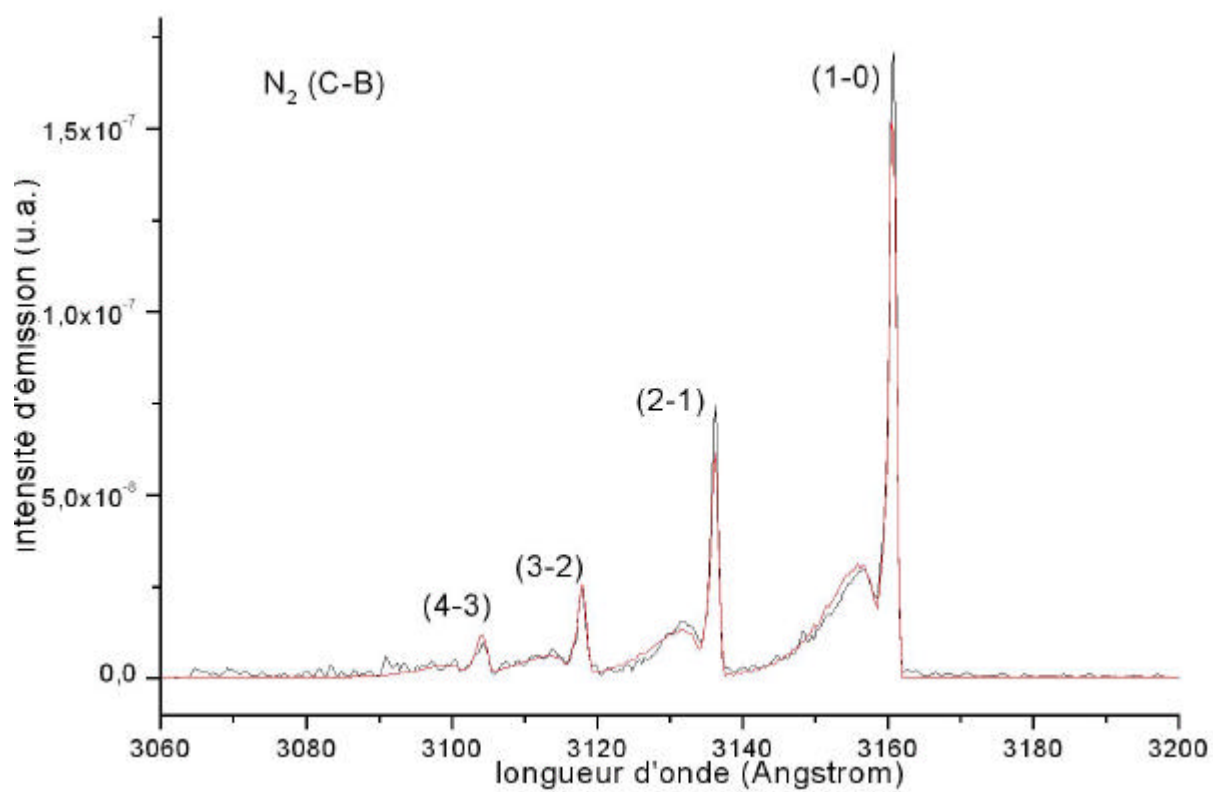
150. Trafton L. (1972) On the possible detection of H₂ in Titan's atmosphere. *Ap. J.* **175**, 285-293.
151. Tran B. N., Ferris J. P. and Chera J. J. (2003a) The photochemical formation of a Titan haze analog. Structural analysis by X-ray photoelectron and infrared spectroscopy. *Icarus* **162**, 114-124.
152. Tran B. N., Joseph J. C., Ferris J. P., Persans P. D. and Chera J. J. (2003b) Simulation of Titan haze formation using a photochemical flow reactor. The optical constants of the polymer. *Icarus* **165**, 379-390.
153. Wang J. H. and Liu K. (1998) VUV photochemistry of CH₄ and isotopomers. I. Dynamics and dissociation pathway of the H/D-atom elimination channel. *Journal of Chemical Physics* **109**(17), 7105-7112.
154. Wang J.-H., Liu K., Min Z., Su H., Bersohn R., Preses J. and Larese J. Z. (2000) Vacuum ultraviolet photochemistry of CH₄ and isotopomers. II. Product channel fields and absorption spectra. *Journal of Chemical Physics* **113**(10), 4146-4152.
155. West R. A. and Smith P. H. (1991) Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Icarus* **90**(2), 330-333.
156. Wilson E. H., Atreya S. K. and Coustenis A. (2003) Mechanisms for the formation of benzene in the atmosphere of Titan. *J. Geophys. Res.* **108**(E2 5014), 8-1 - 8-10.
157. Woeller F. and Ponnamperna C. (1969) Organic Synthesis in a Simulated Jovian Atmosphere. *Icarus* **10**(3), 386-392.
158. Yung Y. L., Allen M. and Pinto J. P. (1984) Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **55**, 465-506.

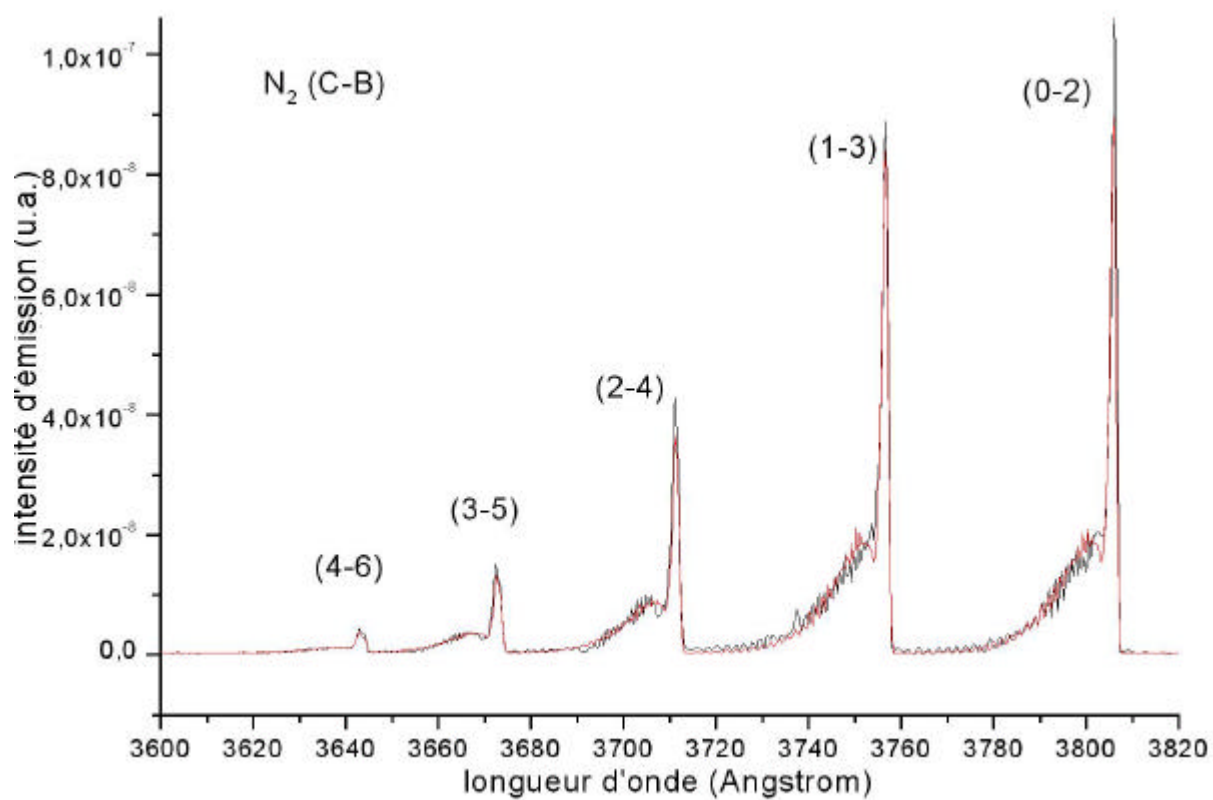
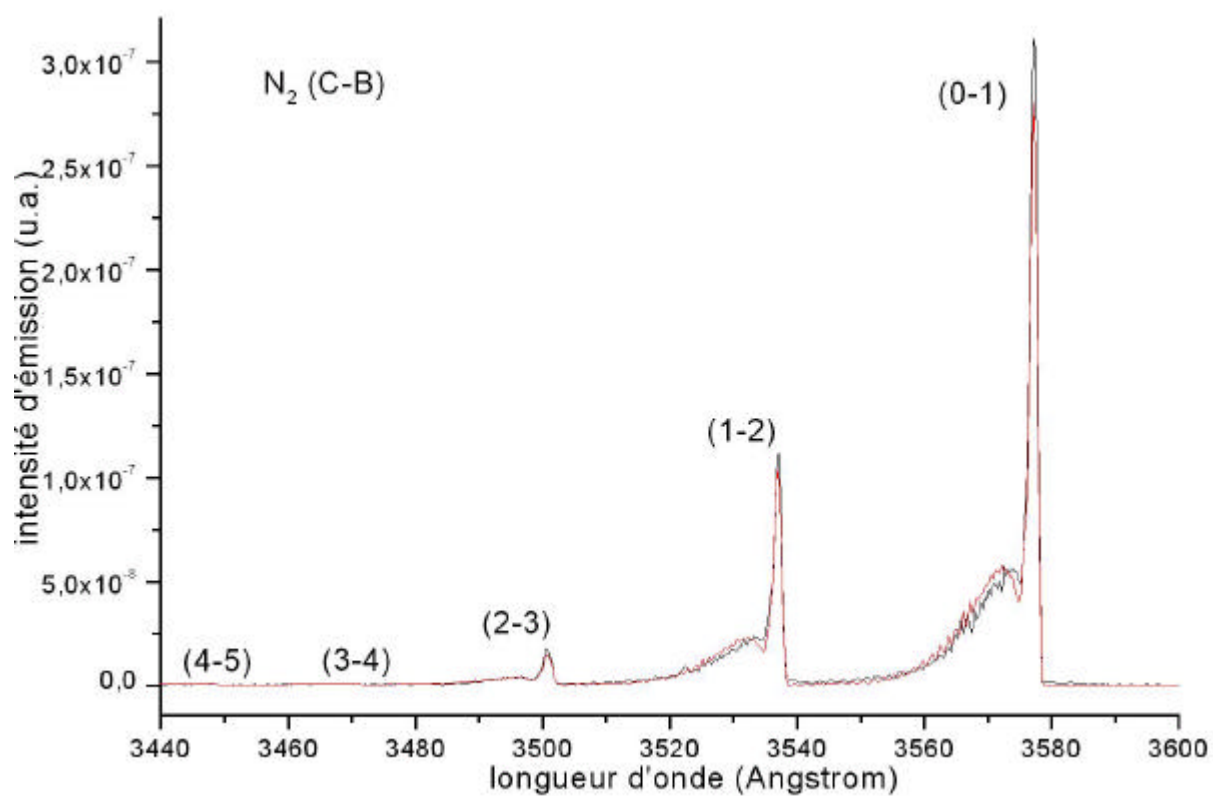
ANNEXE : Spectres d'émission des espèces observées dans la décharge.

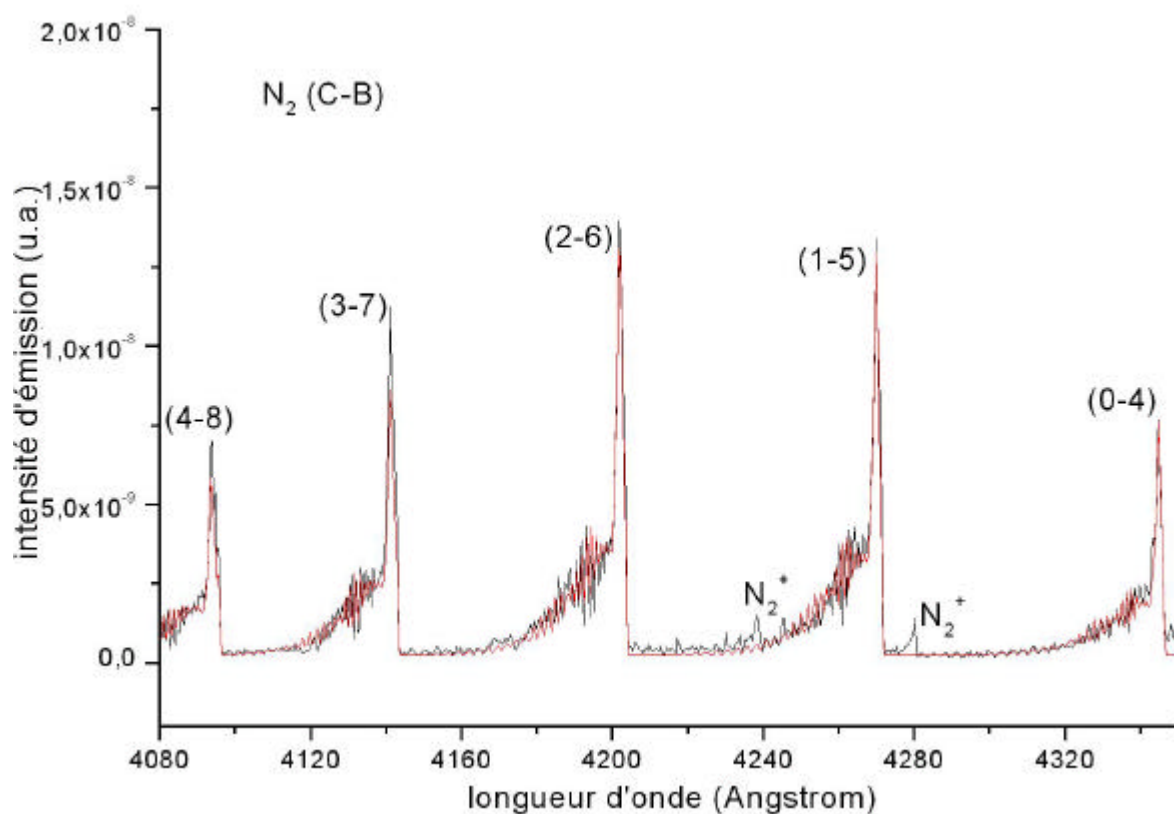
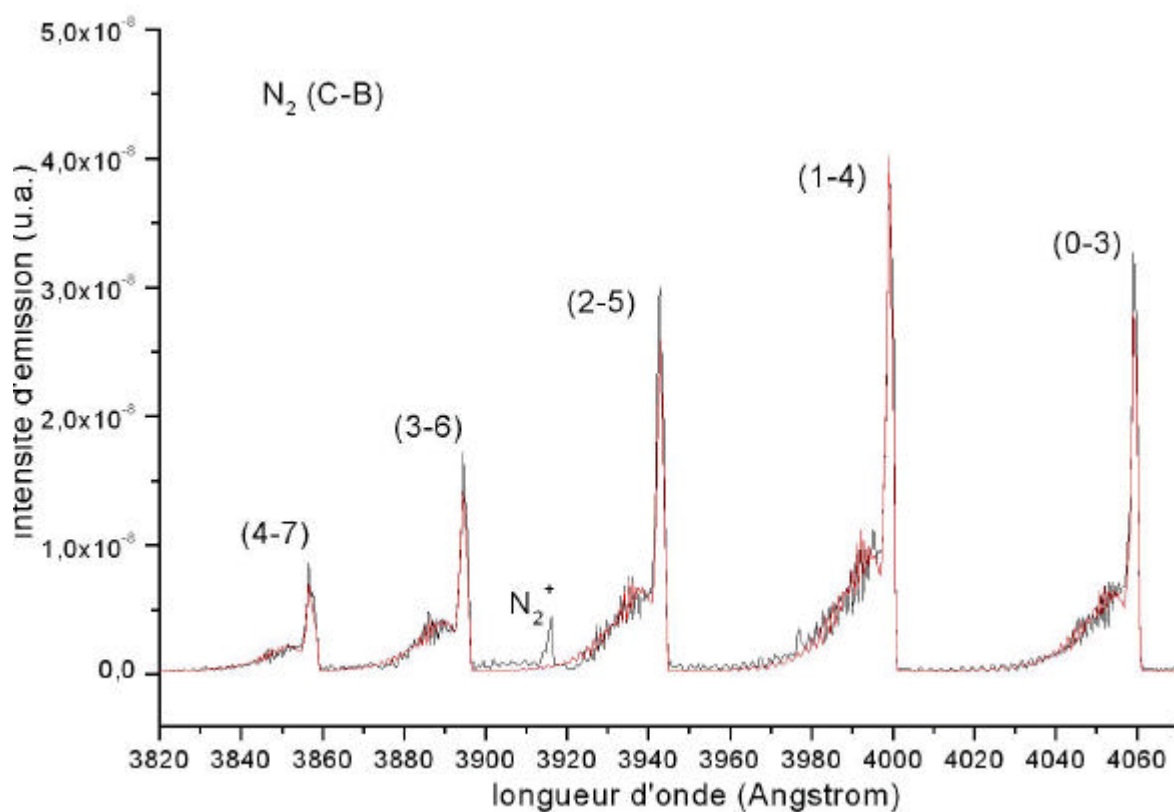
1. Spectres d'émission de $N_2(C-B)$

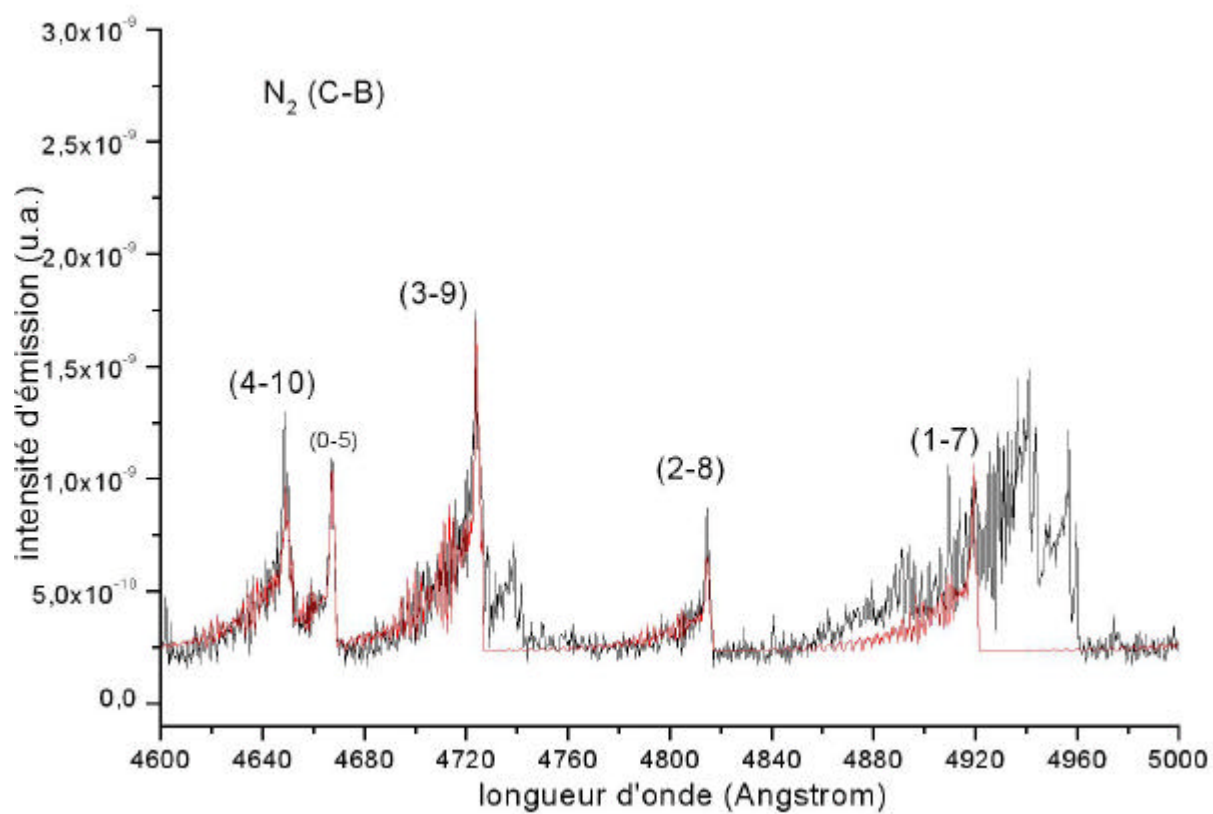
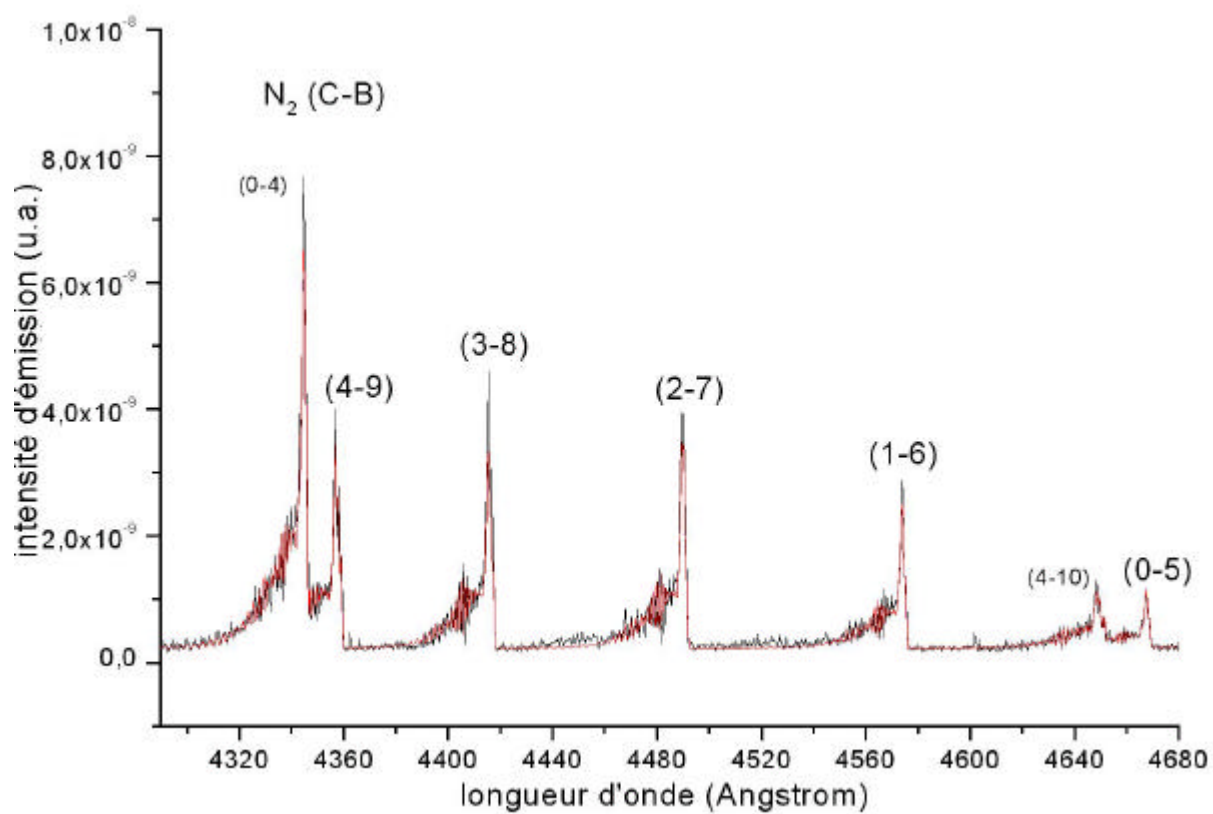
Les spectres présentés ci-dessous présentent les bandes d'émission de $N_2(C-B)$ observées dans une décharge N_2 pur à une pression de 0,93 mbar. 41 bandes de vibration ont été détectées. Le spectre en noir est le spectre expérimental avec une résolution de 0,07 nm. Celui en rouge provient du modèle réalisé au LISA par ajustement d'un spectre calculé (décrit au chapitre 3).





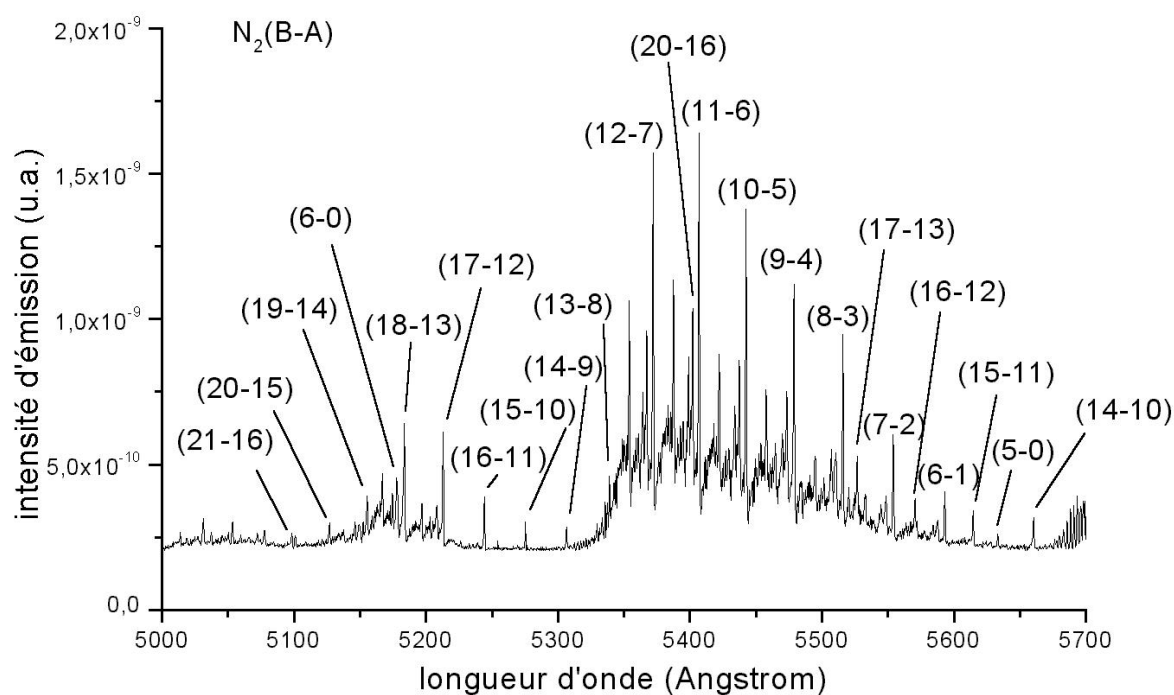


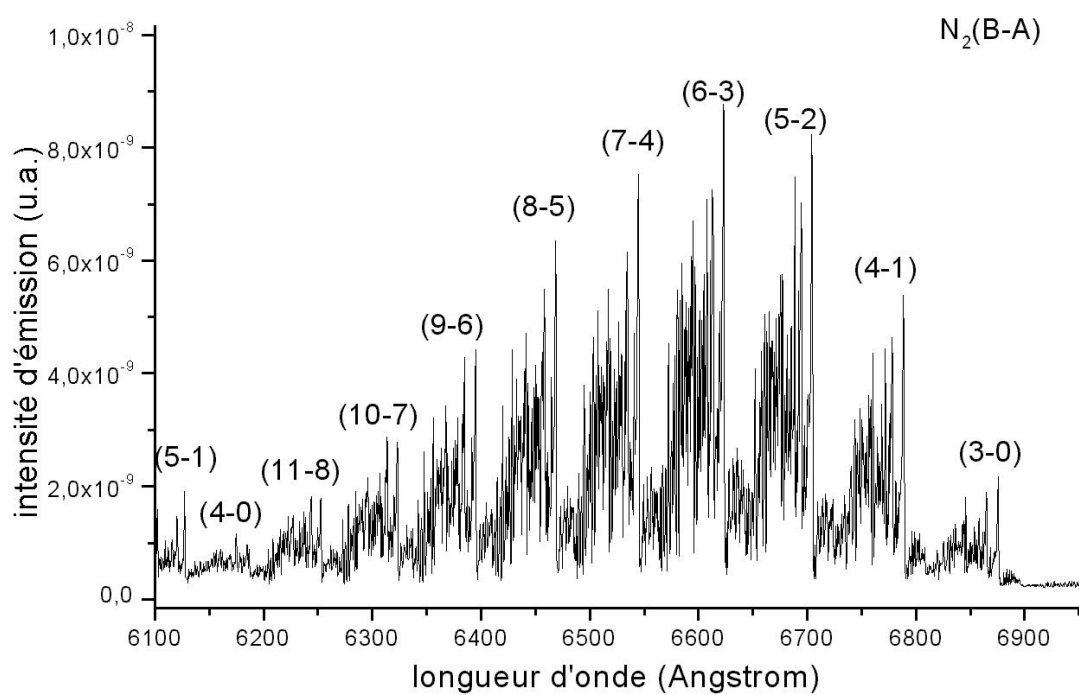
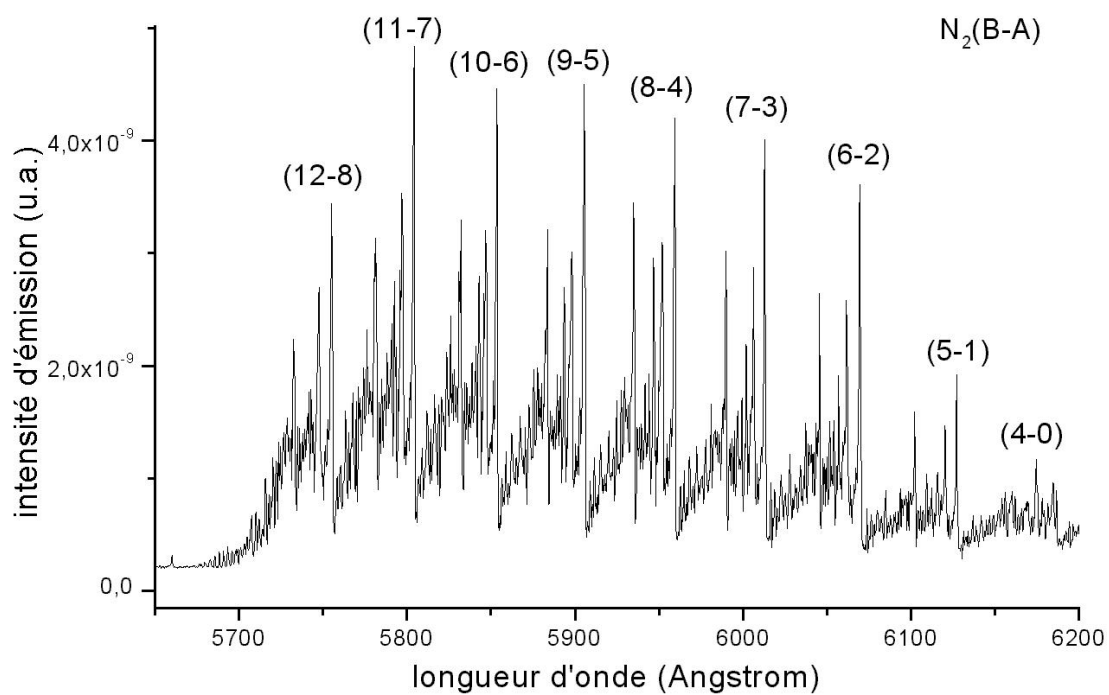


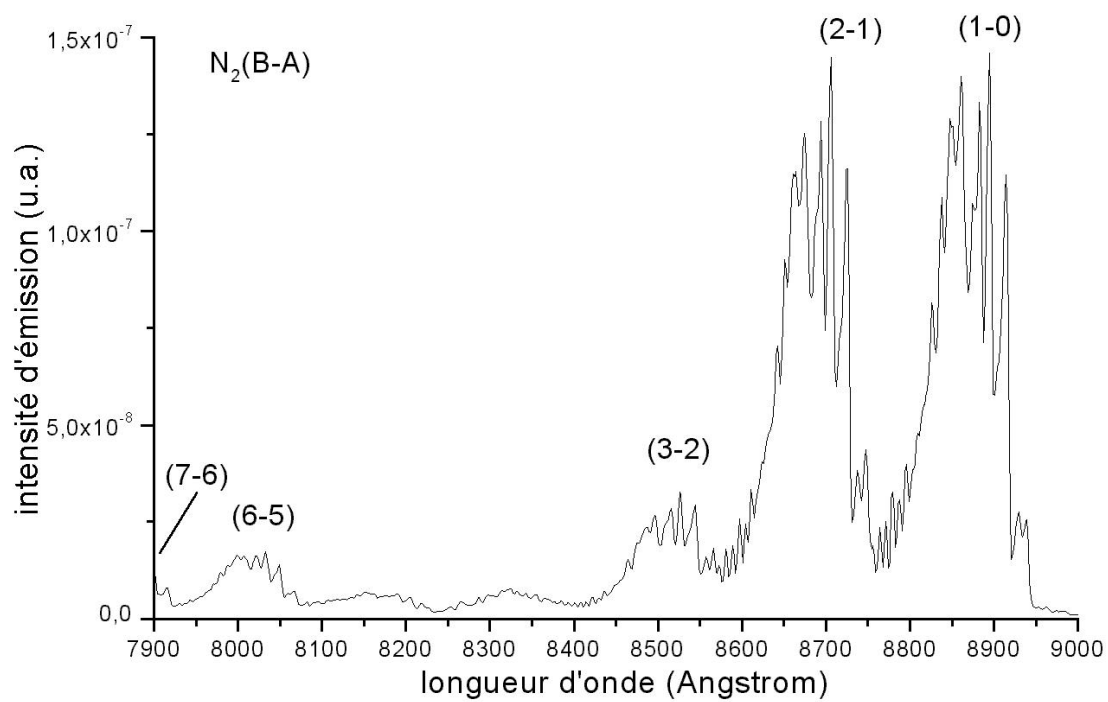
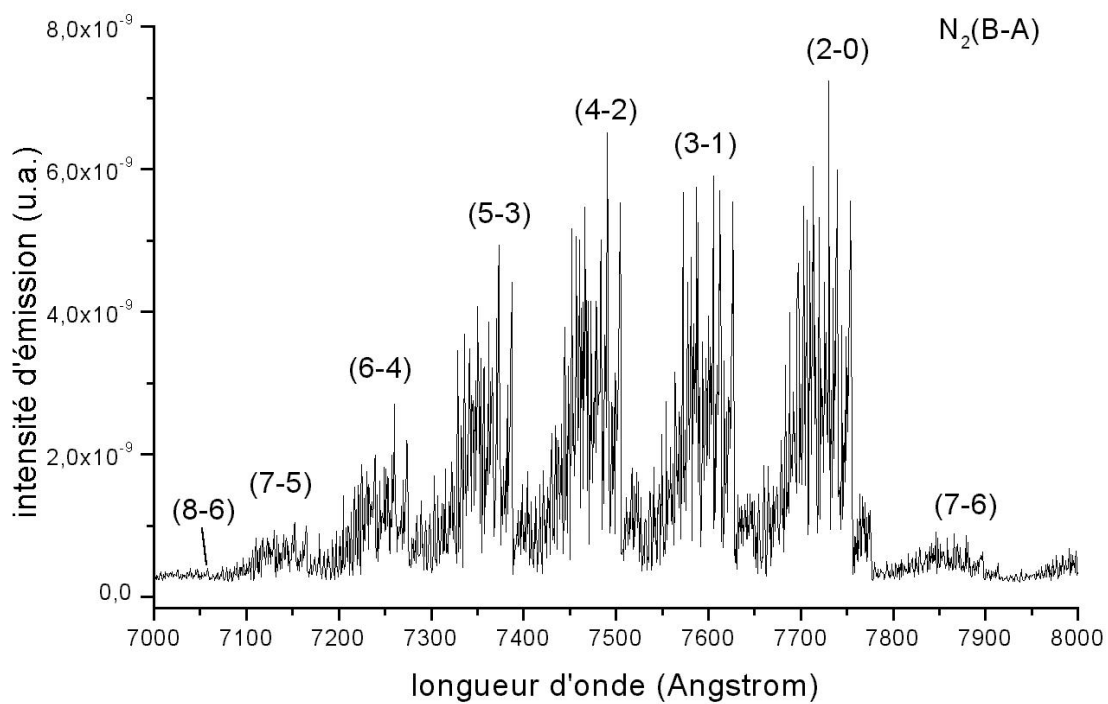


2. Spectres d'émission de $N_2(B-A)$

Les spectres présentés ci-dessous présentent les bandes d'émission de $N_2(B-A)$ observées dans une décharge N_2 pur à une pression de 1 mbar. 53 bandes de vibration ont été détectées. Résolution de 0,07 nm (sauf le dernier spectre entre 790 et 900 nm où la résolution est de 0,4 nm). Le spectre théorique n'est pas présenté ici.

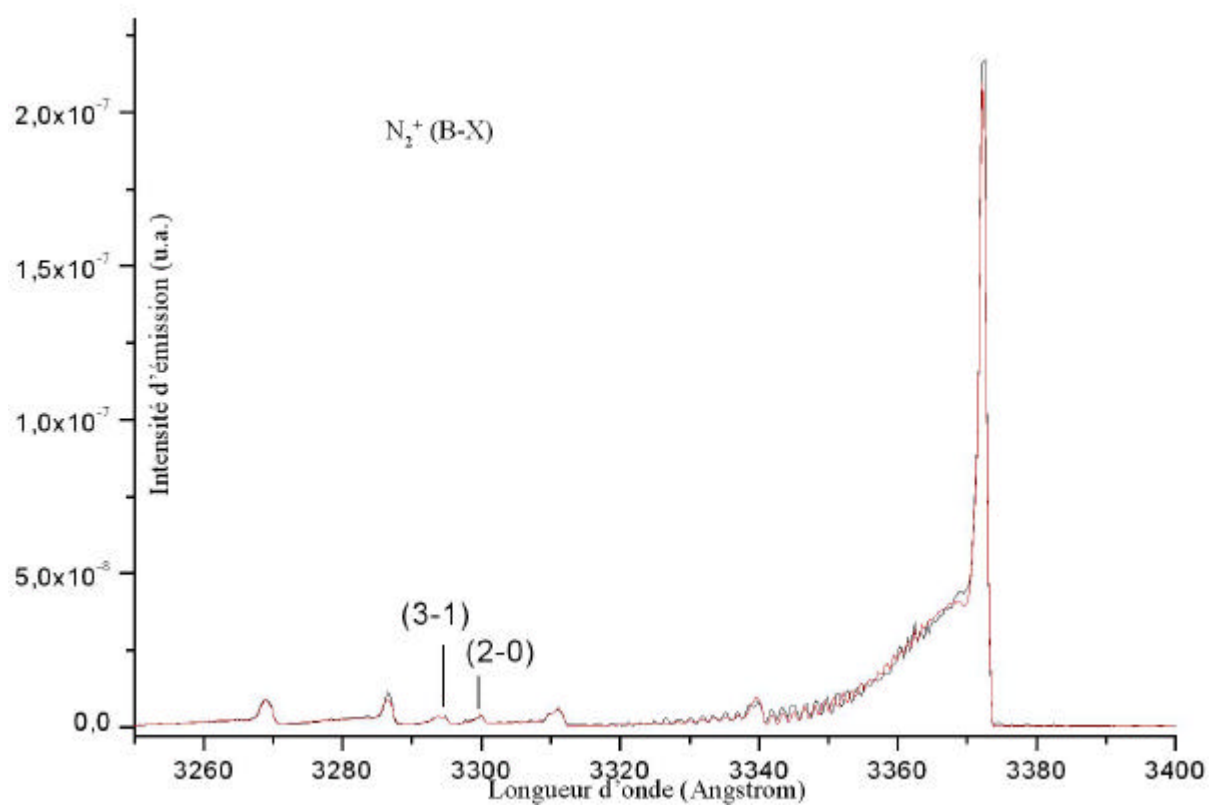


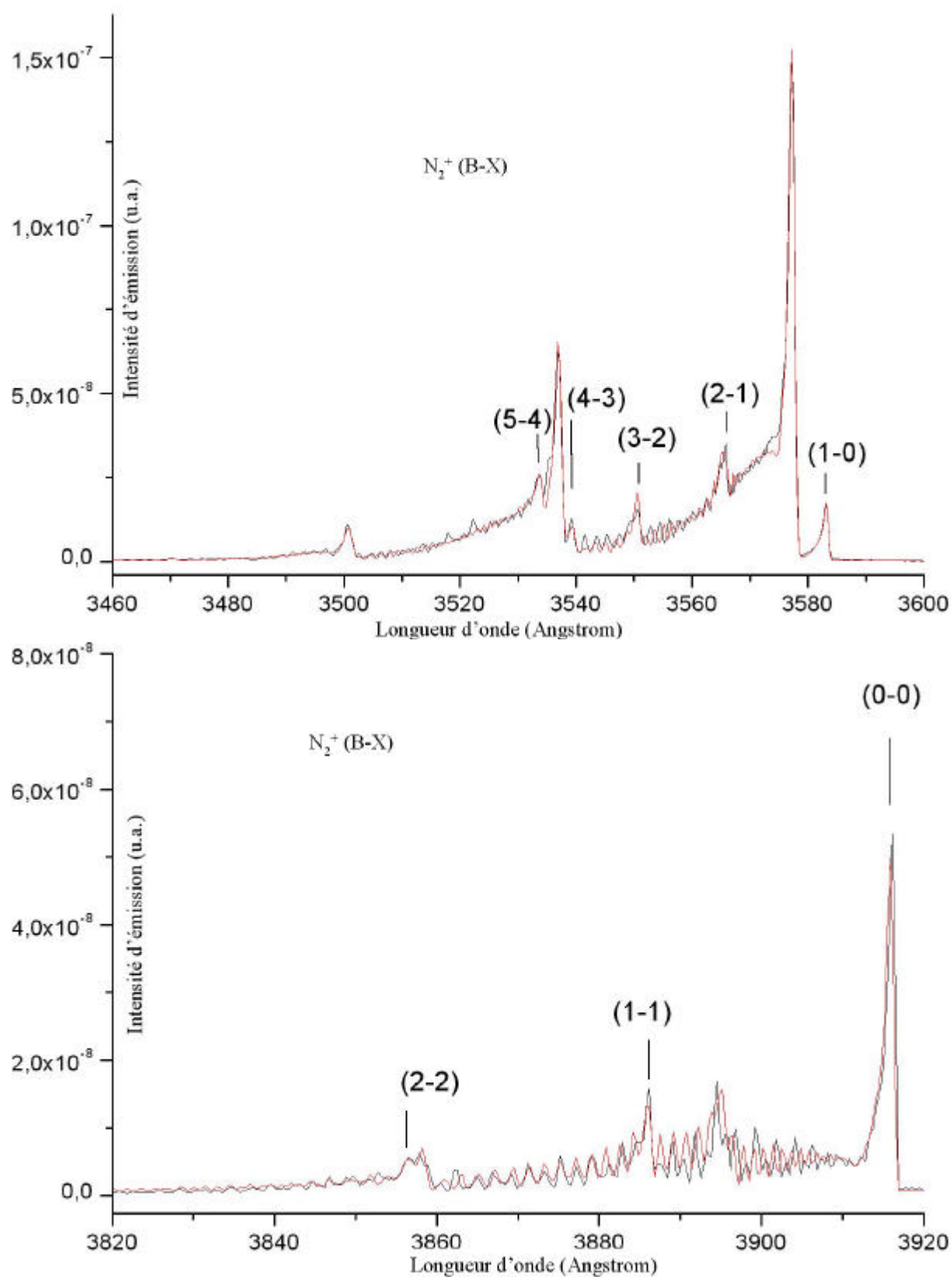


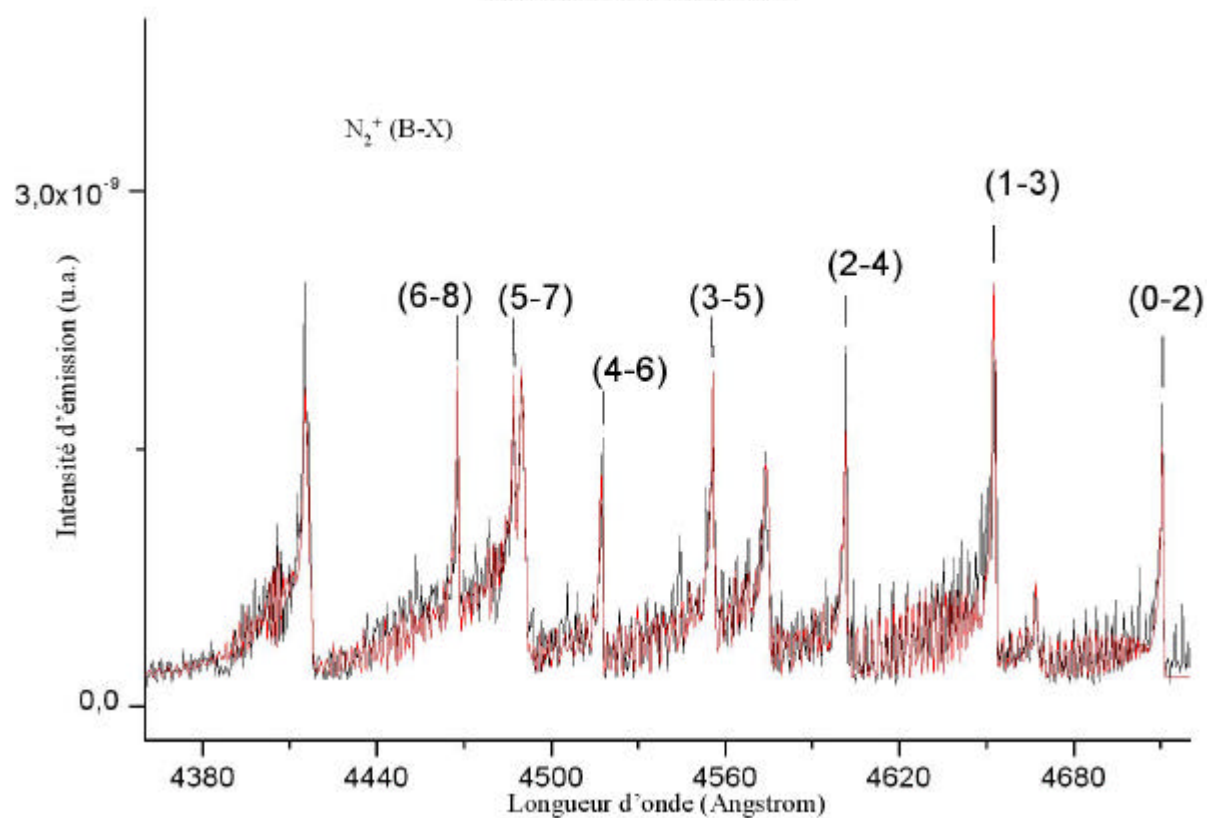
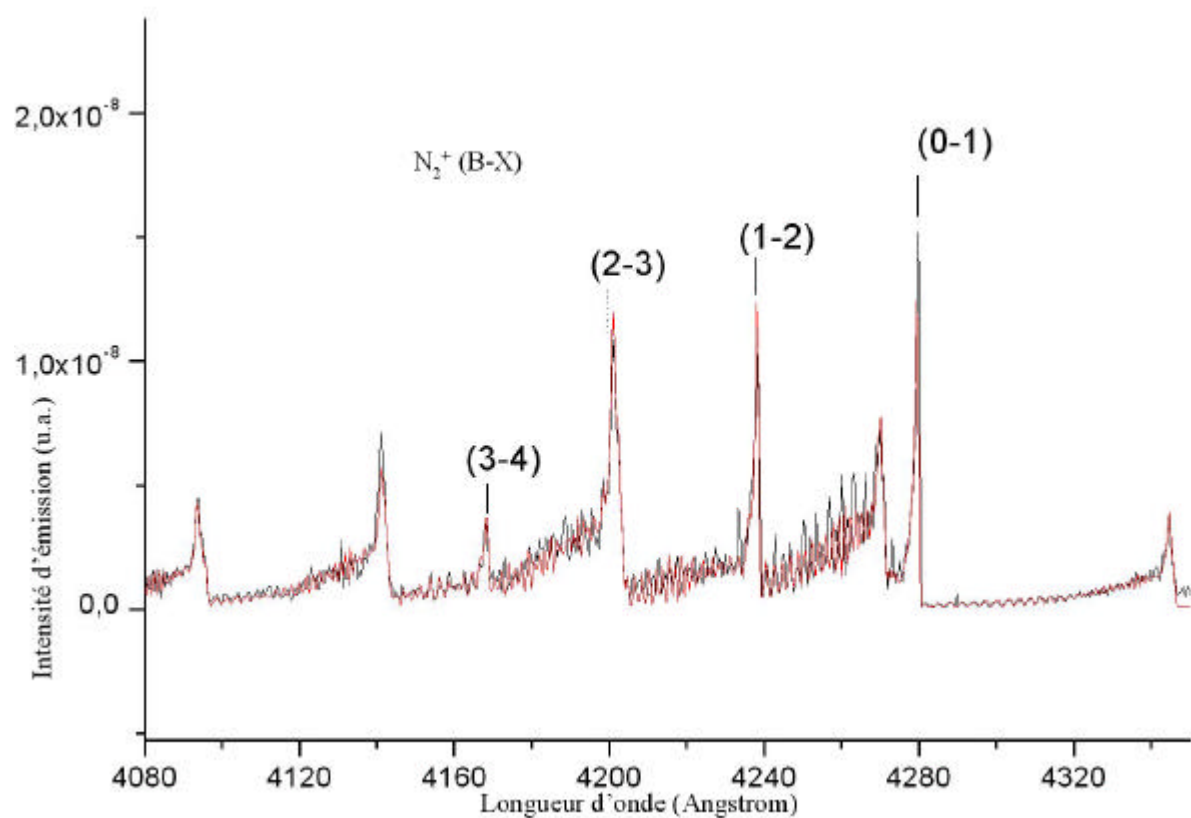


3. Spectres d'émission de $N_2^+(B-X)$

Les spectres présentés ci-dessous présentent les bandes d'émission de $N_2^+(B-X)$ observées dans une décharge N_2 pur à une pression de 4,16 mbar avec une résolution de 0,07 nm. 21 bandes de vibration ont été détectées. Les autres bandes observées sont celles de $N_2(C-B)$.

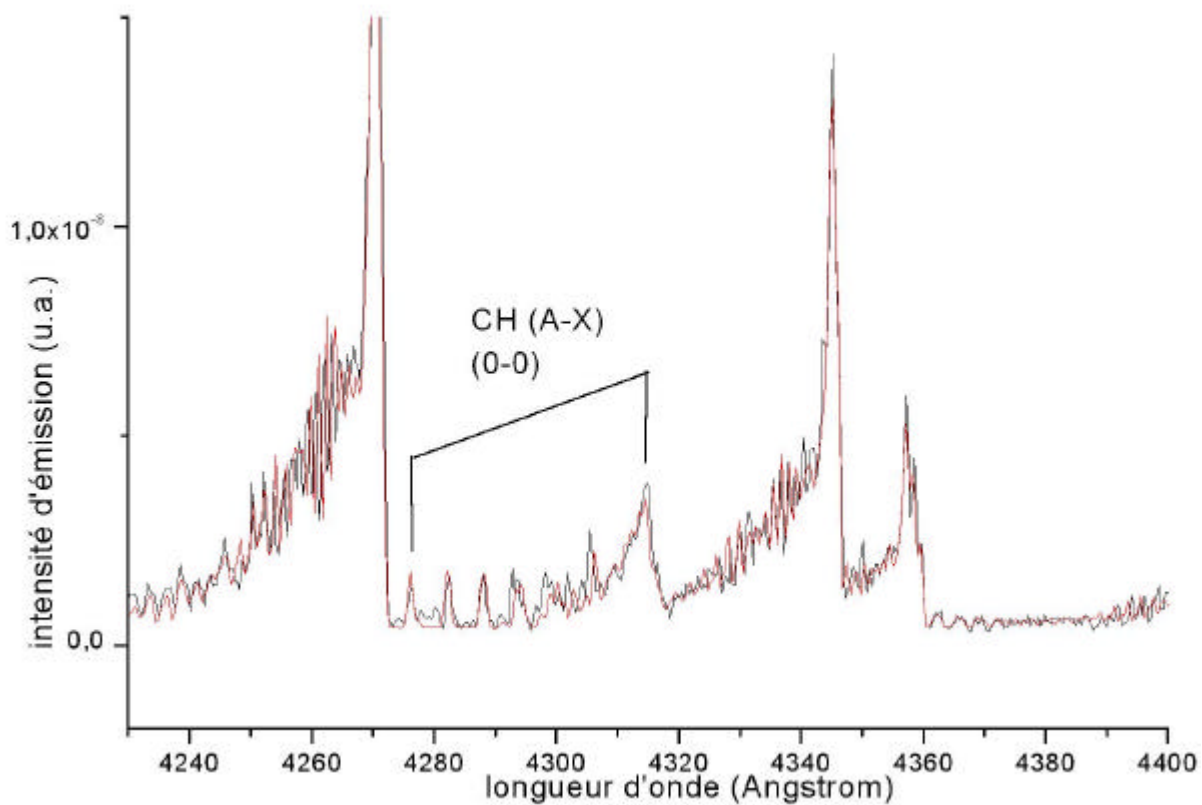






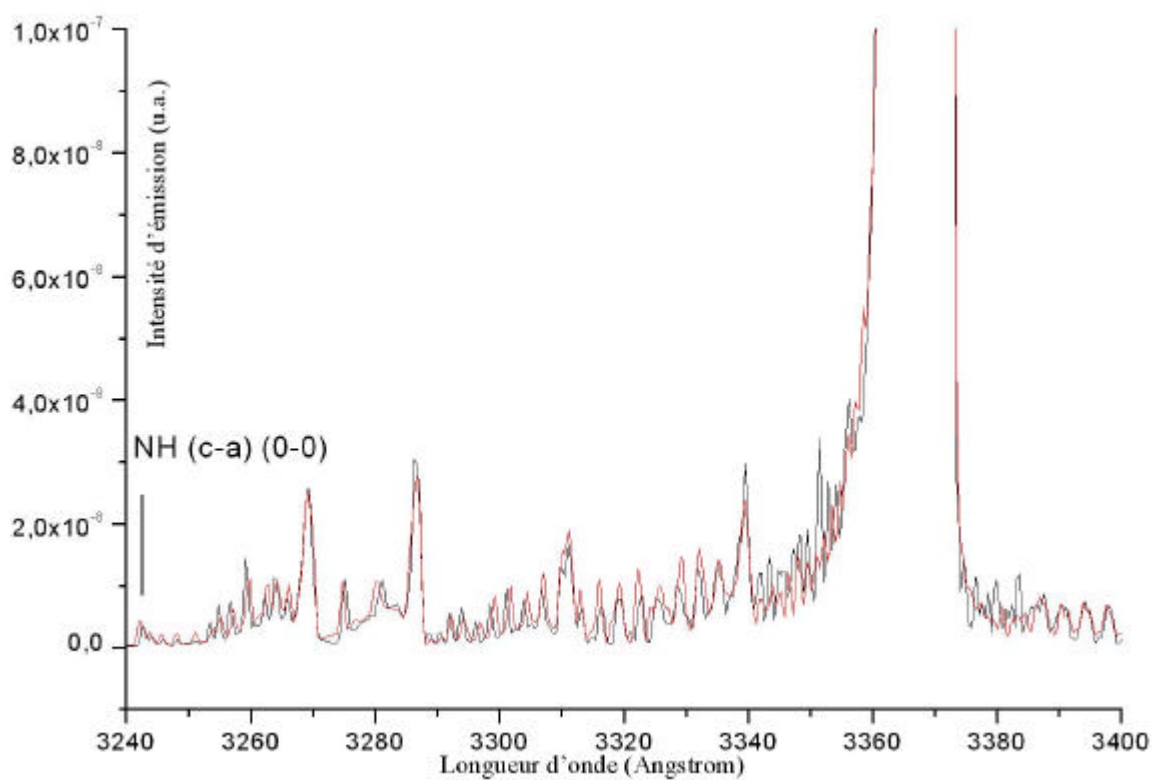
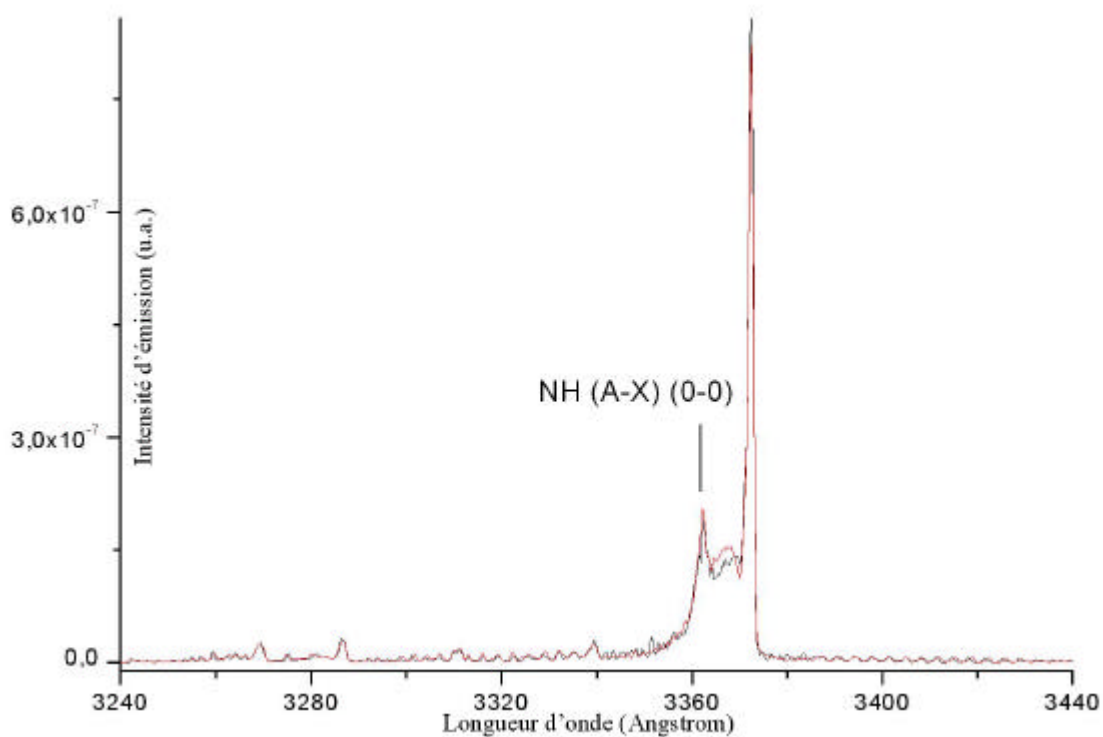
4. Spectre d'émission de CH (A-X)

Le spectre présenté ci-dessous présente la bande d'émission de CH (A-X) observée dans une décharge N_2/CH_4 (98/2) à une pression de 0,93 mbar et avec une résolution de 0,07 nm.



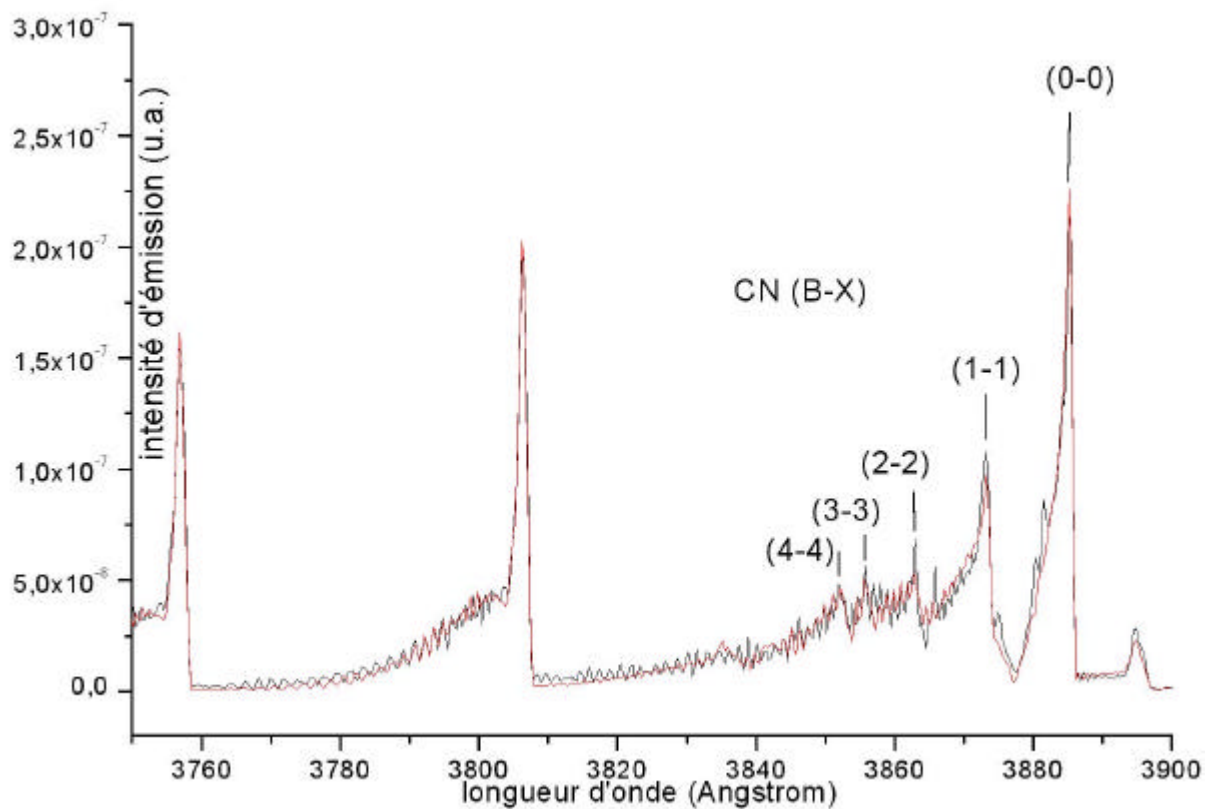
5. Spectres d'émission de NH

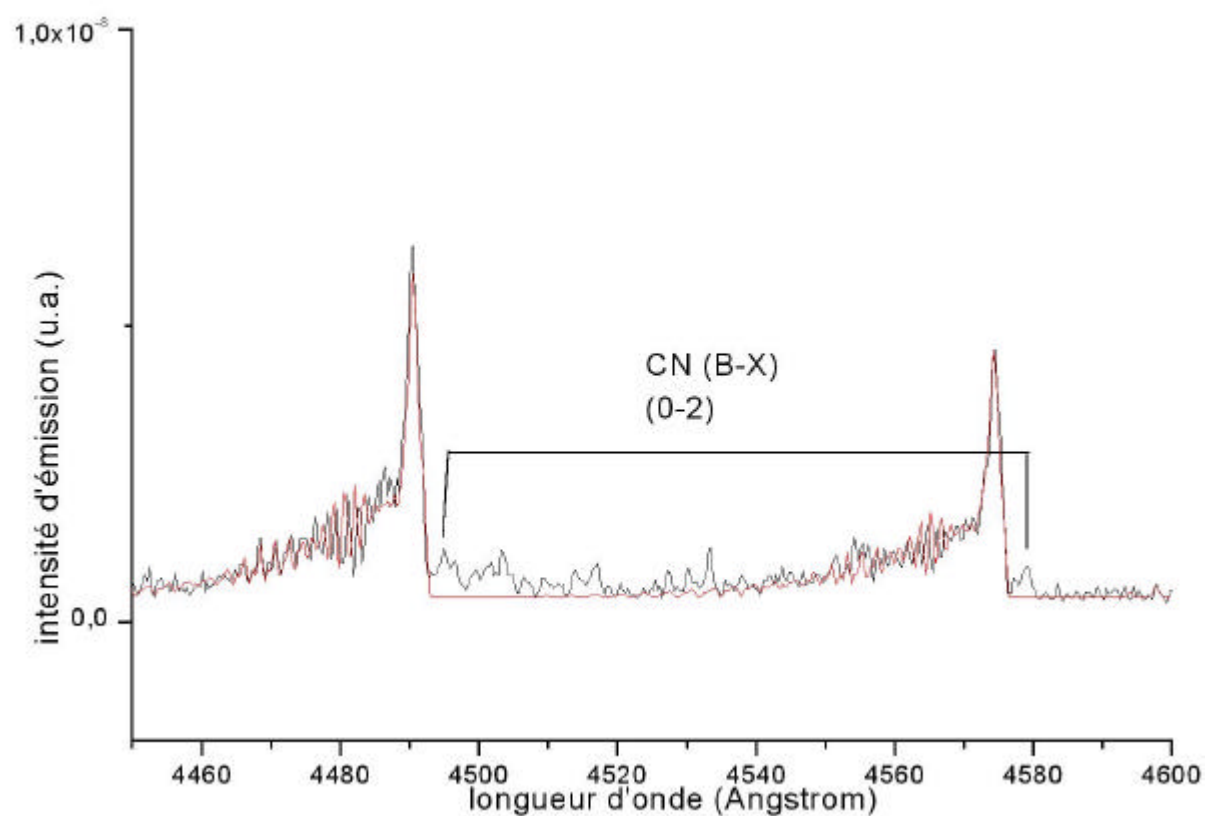
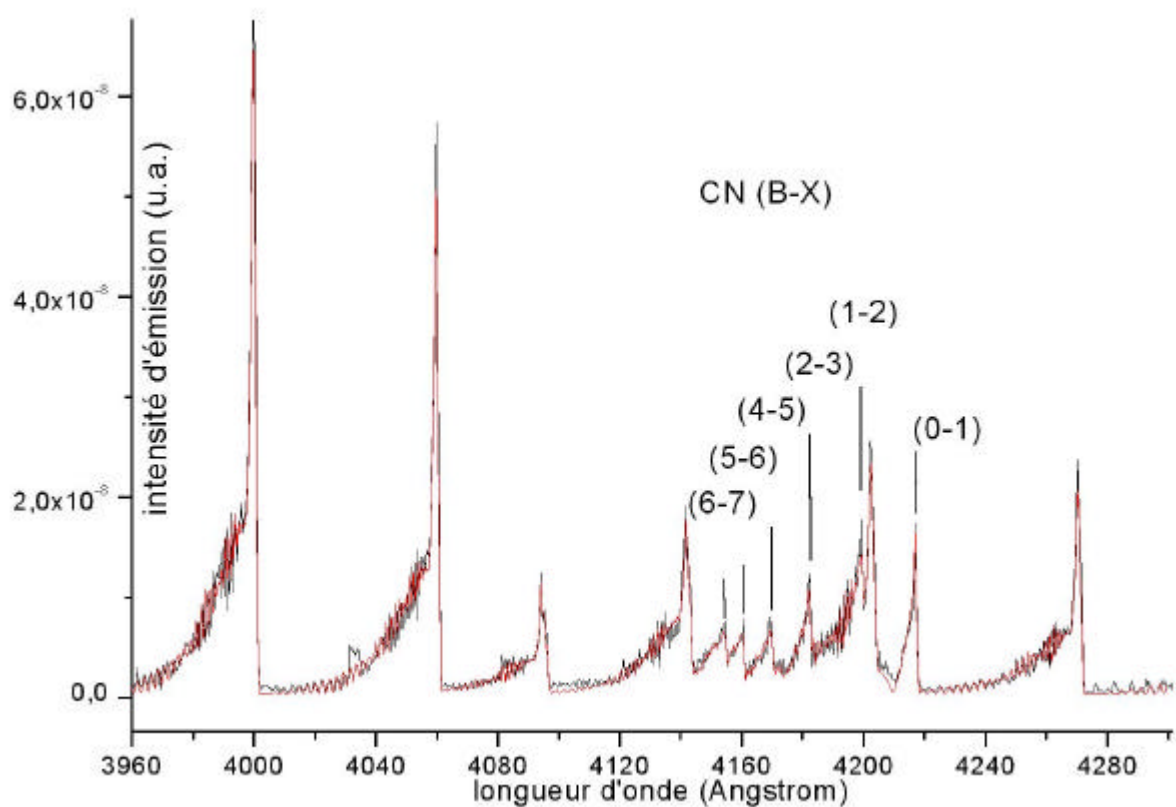
Deux bandes de NH ont été détectées : NH(A-X) et NH (c-a). Décharge réalisée dans N₂/CH₄ (98/2) à une pression de 0,93 mbar et avec une résolution de 0,07 nm.



6. Spectres d'émission de CN (B-X)

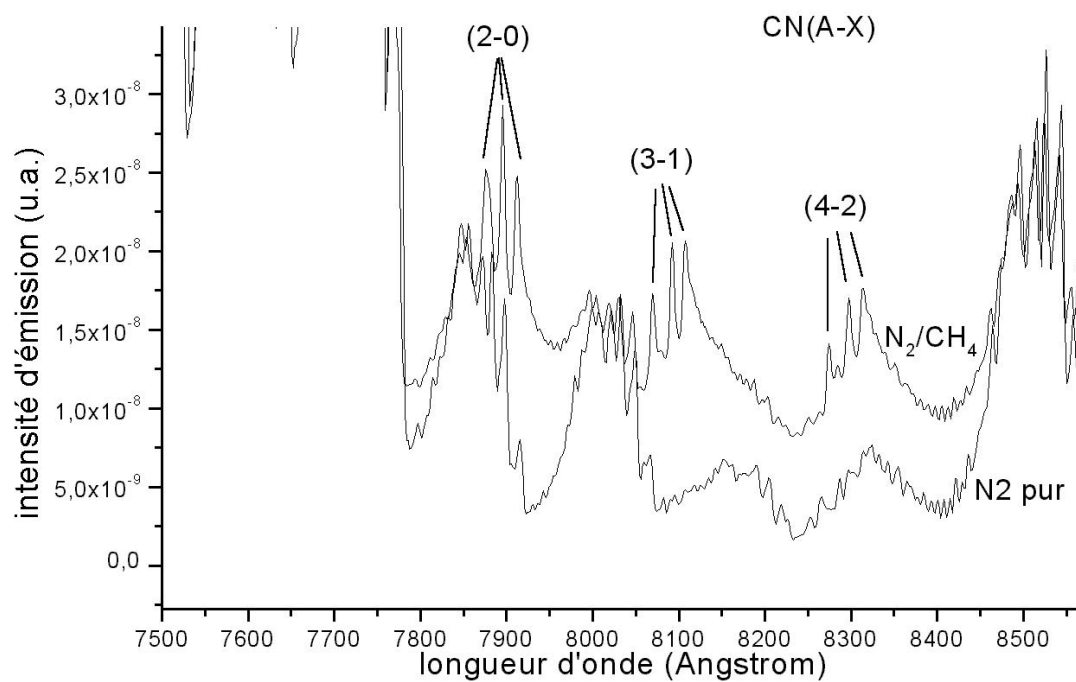
12 bandes ont été détectées. Décharge réalisée dans N_2/CH_4 (98/2) à une pression de 0,93 mbar et avec une résolution de 0,07 nm. A noter que la bande 0-2 n'est pas simulée.





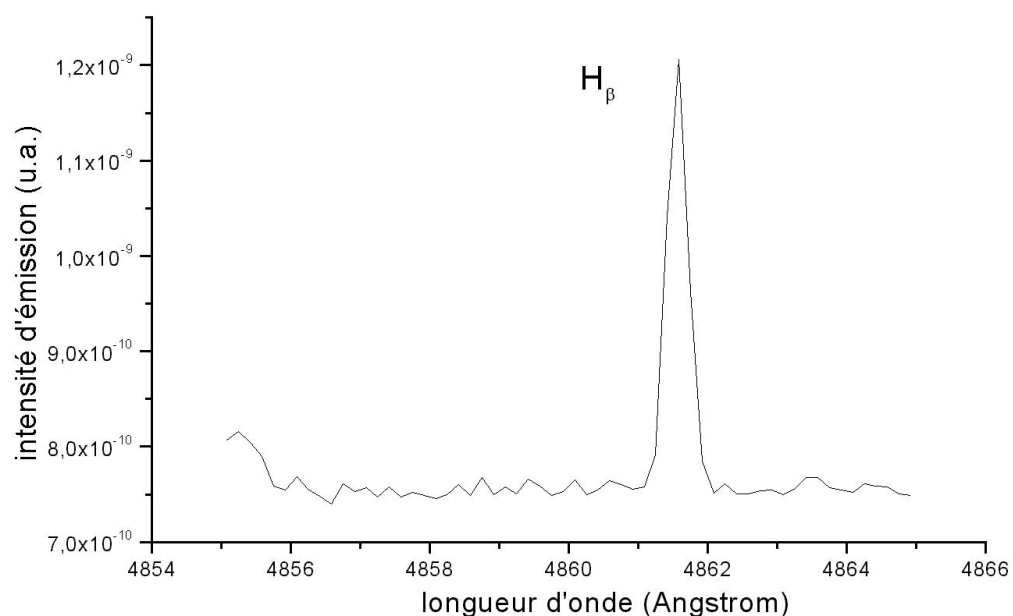
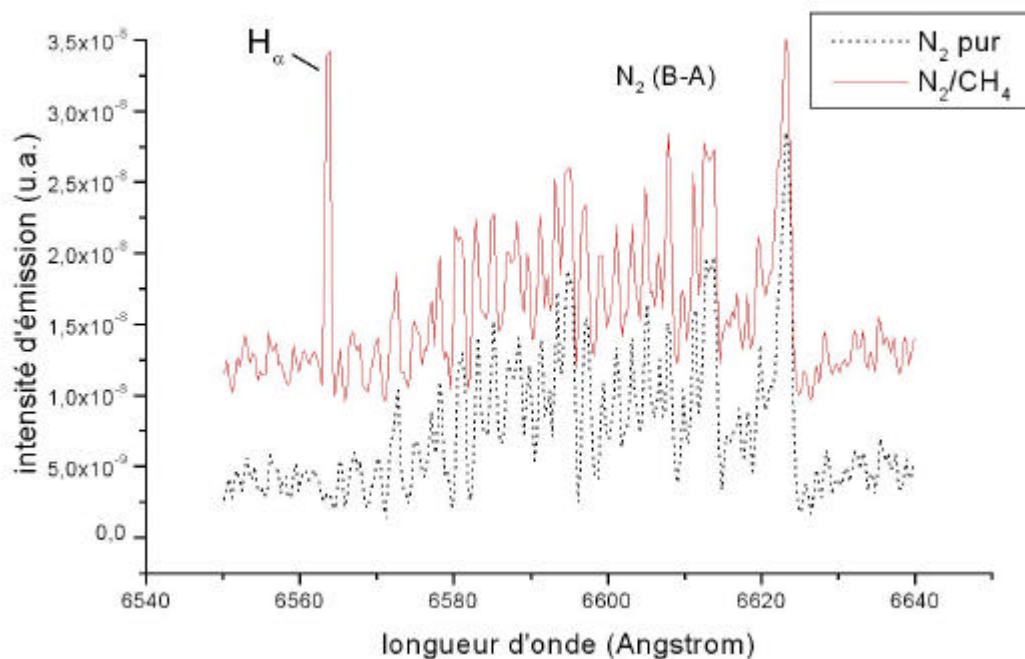
7. Spectres d'émission de CN (A-X)

3 bandes ont été détectées. Afin de faciliter la détection de CN(A-X), un spectre dans N₂ pur a été ajouté pour la comparaison. Décharges réalisées à une pression de 1 mbar et avec une résolution de 0,5 nm.



8. Spectres d'émission de l'hydrogène atomique

2 raies d'émission ont été détectées : H_α à 656,3 nm (afin de faciliter la détection de H_α , un spectre dans N_2 pur a été ajouté pour la comparaison. Pression de 0,45 mbar ; résolution de 0,1 nm) et H_β à 486,1 nm (décharge réalisée dans N_2/CH_4 (98/2) à une pression de 1 mbar et avec une résolution de 0,03 nm).



9. Spectre d'émission de l'azote atomique

Une raie d'émission a été détectée à 744,4 nm: il s'agit de la transition de l'état excité 4P vers un autre état excité 4S_0 . L'état 4P se trouve à 12 eV du niveau fondamental de l'azote atomique. Décharge réalisée dans N_2 pur à une pression de 1 mbar et avec une résolution de 0,02 nm.

